This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Sci 13.85.52

Harvard College Library

FROM

Transferred from
Chemical Laboratory

TRANSFERRED TO
CABOT SCIENCE LIBRARY

SCIENCE CENTER LIBRARY

CHEMISCHES CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

75. JAHRGANG (5. FOLGE. 8. JAHRGANG) 1904. II.
JULI BIS DEZEMBER.

UNTER MITWIRKUNG DER HERREN

DR. ABDERHALDEN IN BERLIN. — DR. P. ALEXANDER IN CHARLOTTENBURG. — DR. BLOCH IN CHARLOTTENBURG. — DR. BURIAN IN LEIPZIG. — INGENIEURCHEMIKER P. DAUGE IN RIGA. — DR. DÜSTERBEHN IN HEIDELBERG. — DR. FR. ETZOLD IN LEIPZIG. — PROF. J. HAZARD IN LEIPZIG. — DR. HELLE IN CHARLOTTENBURG. — DR. HENLE IN KREFELD. — DR. HÖNIGSBERGER IN ERKNER B/BERLIN. — DR. M. KRÜGER IN CHARLOTTENBURG. † — HOFRAT DR. O. LUTZ IN RIGA. — DR. MACH IN MARBURG. — DR. MAI IN BERLIN. — DR. A. MEUSSER IN CHARLOTTENBURG. — DR. MITTASCH IN LUDWIGSHAFEN A/RH. — DR. NEUBERG IN BERLIN. — PROF. DR. TH. POSNER IN GREIFSWALD. — DR. B. PRAGER IN BERLIN. — PROF. DR. B. PROSKAUER IN CHARLOTTENBURG. — DR. W. A. ROTH IN BERLIN. — DR. ROTH IN BRESLAU. — GEH. REG.-RAT DR. U. SACHSE IN BERLIN. — DR. O. SACKUR IN LONDON. — DR. R. STELZNER IN BERLIN. — DR. H. VOLLAND IN BERLIN. — DR. R. WOY IN BRESLAU.

REDIGIERT VON

DR. ALBERT HESSE.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN-, SACH- UND PATENTREGISTER UND EINER ZEITTAFEL FÜR 1904. II.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
COMMISSIONS-VERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
1904.

Seitenzahlen der Hefte.

	Seite		Seite
Nr. 1—	1	Nr. 14—	969
„ 2—	73	„ 15—	1017
„ 3—	169	„ 16—	1081
„ 4—	277	„ 17—	1181
„ 5—	385	„ 18—	1273
„ 6—	489	„ 19—	1357
„ 7—	577	„ 20—	1445
„ 8—	629	„ 21—	1489
„ 9—	681	„ 22—	1529
„ 10—	753	„ 23—	1561
„ 11—	805	„ 24—	1585
„ 12—	869	„ 25—	1633
„ 13—	929	„ 26—	1681

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Apparate.

Dephlegmator zur fraktionierten Dest. u. Rückflufskühlung (Houben) 1. — Flüssigkeitsthermoregulator (Suto) 1. — Sicherheits-Luft- u. -Wasserbad (Zellner) 1. — Thermophorwasserbad nach Norrenberg (Deutsche Thermophor-A.-G.) 169. — Pyrometer (Féry) 169; (Kurnakow) 1017. — Thermometer für Kryoskopie u. Ebullioskopie bei niederen Temperaturen (Magri) 169. — Spritzflasche „Lungenschoner" (Meyer) 169. — Spritzflasche (Knösel) 1681. — Rückflufskühler mit Aufsen- und Innenkühlung (Landsiedl) 277. — Laboratoriumsdestillierapp. zur Erzeugung von hochprozentigem Spiritus aus vergorener Maische (Ryšavý u. Novák) 277. — Gaswasch- u. -absorptionsapp. (Scheuer) 277. — Laboratoriumsapparate (Ulrich) 277; (Nowicki) 472; (Steinlen) 1017. 1681; (Pip) 1082. — Strahlsauger (Nowicki) 278. — Extraktionsapp. mit Hg-Verschlufs (v. Czadek) 279. — App. zur Darst. reiner Gase (Moissan) 279. — U-Röhrenform (Nowicki) 279. — Bürettenverschlufs (Pilz) 279. — Extraktionsapp. (Coppalle) 489. — Modifikation der Pillenpresse (Freundler) 489. — Voll- u. Mefspipette (Meyer) 489. — App. zur Dest. mit Wasserdämpfen (Pozzi-Escot) 489. 682. — Gasentwicklungsapp. (Mc Coy) 490; (Loczka) 629. — Gefäfs zur Aufbewahrung von Chlf. (Gerhardt) 491. — Rührer (Kob) 491. — Spritzröhren (Kob) 577. — Excelsiorkühler u. Excelsiordestillationsaufsatz (Vigreux) 577. 1359. — Verbindungs- u. Bürettenhahn (Kob) 629. — Austrocknen von Flaschen (Rebenstorff) 629. — Schnellfiltrierapp. (Giemsa) 681. — Automatischer Vakuumregulator (Hanfland) 681. — App. zur Regulierung des Druckes bei der Dest. unter vermindertem Druck (Rutten) 681. — Gebrauch der Bunsenbrenner u. Verbrennungsapp. ohne städtisches Gas (Gibbs) 805. — App. für Gasentw. durch Bakterien (Silberberg) 805. — Automatische Gaspumpe (Phillips) 806. — Literkolben (Goske) 929. — App. zur Best. des F. hochschmelzender Substanzen (Kutscher u. Otori) 929. — Elektrischer Ofen (Morse u. Frazer) 929. — Bürettengestelle (Vosatka) 929. — Prüfung von Saccharimetern (Schönrock) 930. — Kippscher App. (Friswell) 1081. — Zweiweghahnbürette (Flemming) 1081. — App. zur akustischen Best. der Dichte von Gasen u. Dämpfen (Wachsmuth) 1081. — Vorstofs zur fraktionierten Vakuumdest. (Alber) 1181. — Durchflufsrohr für Polarisationen (Ford) 1181. — Gaserzeuger (Rossi) 1181. — Haltbarkeit von Platintiegeln (Siebert) 1181. — Autolysator (Ubber) 1182. — Differentialrälopyknometer (Rebenstorff) 1357. — App. zur Best. der Kp.-Erhöhung (Smits) 1357. — Rektifikationsrohr (Angelucci) 1358. — H_2S-, CO_2- u. H-Entwicklungsapp. (Arzberger) 1358. — Filtrierstativ (Iliovici) 1529. — Extraktionsapp. für grofse Mengen von Pflanzenpulvern (Lohmann) 1529. — Volumenometer für grofse Temperaturintervalle (Zehnder) 1529. — Verwendung der Elektrizität im Laboratoriumsbetrieb (Zielstorff) 1529. Heizbrenner für vergaste fl. Brennstoffe (Friedmann u. Knoller) 1677*. — Regelungsvorrichtung für Hg-Luftpumpen

Sprengelscher Art (Rosenthal) 1679*. — App. zur automatischen Befreiung eines Gasgemisches von N (Henrich) 1682. — Thermometer mit verstellbarer Skala (Kühn) 1681. — Vergleichsrefraktometerskala für Fette u. Öle (Leach u. Lythgoe) 1681.

Analytische Apparate: siehe S. XLIII.

Technische Apparate: siehe S. L.

II. Allgemeine und Physikalische Chemie.

Physik. Chemie u. chem. Industrie (v. Jüptner) 73. — Gravitation u. chem. Wrkg. (Dreaper) 682. — Physik. Chemie (Hers) 869. 1682. — Chem. Valenz (Billitzer) 1082. — Vermeintliche Gewichtsänderungen bei chem. Rkk. (Lo Surdo) 1359. — Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse (Skrabal) 1603. — Verkoppelte Rkk. (Rohland) 1682.

Elemente und Periodensystem. Valenz u. periodisches System; Vers. einer Theorie der Molekularverbb. (Abegg) 2. — Valenz der Elemente (Wesin) 73. — Valenzfrage (Hinrichsen) 385. — Nomenklaturstudie (Schneider) 682. 1182. 1445. — Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- u. Molekularräume und Systematik der Elemente (Traube) 682. — Aufspaltung der Elemente (Kaufmann) 1017. — Wertigkeit der Elemente (Vaubel) 1083. — Gasförmige Elemente u. System der Elemente (Wendt) 1083. — Periodisches Gesetz (Stokes) 1084. — Graphische Darst. der Eigenschaften der Elemente (Martin) 1360. — Änderung der Eigenschaften der Elemente unter aufsergewöhnlichen Bedingungen (Martin) 1360.

Isomerie; Polymerie; Allotropie; Stereochemie. Allotrope Modifikationen der Elemente (Koppel) 73. — Polymerisation der Molekülе im festen u. fl. Zustand (Longinescu) 279. — Stereochem. Notizen (Meyerhoffer) 385. — Kristall. Struktur u. deren Beziehung zur chem. Konstitution (Groth) 1084. — Nachweis der Tautomerie an fl. Substanzen (Schenck u. Ellenberger) 1278. — Racemie (Bruni u. Finzi) 1585.

Chemisches Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit. Ionenrkk. in der organ. Chemie (Löb) 170. — Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen u. gasförmigen Stoffen (Hantzsch) 280. — Komplexbildung. Pyridinkomplexe (Euler) 281. 688. — Gleichgewichtskurven im System p-Bromtoluol u. p-Dibrombenzol (Borodowski u. Bogojawlenski) 386. — Bedeutung des Koeffizienten B im Ausdruck für die Änderung der freien Energie (v. Jüptner) 393. — Gleichgewicht $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ (Hahn) 491. — Reaktionsgeschwindigkeit in wss. Lsgg. in der Nähe der Temperatur der maximalen Dichte (Quartaroli) 680. — Beziehungen zwischen Verdampfungswärme u. den kritischen Gröfsen (Bakker) 1084. — Gleichgewichte stark dissociierter SS. (Drucker) 1361. — Adiabatische Reaktionskinetik chem. Systeme (Bredig u. Epstein) 1561.

Phasenregel. Kristallisation in Systemen aus 3 Komponenten (Geer) 170. — Ternäres System: Benzol, Essigsäure u. W. (Lincoln) 170. — Dampfdrucke im System: C_6H_6, CCl_4 u. C_2H_5OH (Schreinemakers) 170. — Dampfdrucke fl. Mischungen von beschränkter gegenseitiger Löslichkeit (Marshall) 281. — Systeme aus Kieselsäure u. Flufssäure (Baur) 386. — Genauere Zustandsgleichung der Gase (Goebel) 806. — Grundlagen der Stöchiometrie (Ostwald) 806. — Unabhängige Bestandteile (Nernst) 1084; (Wegscheider) 1084. — Ausnahme von der Phasenregel (Byk) 1085. — Rkk. welche in zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen (Jungius) 1085. — Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Fl. u. des Dampfes u. die kritischen Erscheinungen (Bakker) 1868. 1682. — Bestst. im System: $CuCl_2$, NH_4Cl u. H_2O (Meerburg) 1362. — System: KJO_3, HJO_3 in W. bei 30° (Meerburg) 1362.

Kryoskopie; Schmelzpunkt. Best. des Schmelzpunktes (Maquenne) 8.

Ebullioskopie; Siedepunkt. Beziehung zwischen der Flüchtigkeit der Bestandteile zu den innerhalb des Moleküls wirksamen Kräften (Martin) 9. — Ebullioskopische Unterss. über Gemische flüchtiger Fll. (Marie) 1562.

Atomgewicht; Molekulargewicht; spezifisches Gewicht. Zers. saurer Sulfate infolge mechanischer Deformation (Spring) 4. 1368. — Molekulargewichte von Fll. u. Association (Speyers) 171. — Dampfdichtebest. durch Druck-

vermehrung (Haupt) 562. — Änderung des spez. Gewichtes beim Drahtziehen (Kahlbaum) 578. — Best. des Molekulargewichtes aus der Dampfdichte (Reinganum) 578. — Anwendung von Atomgewichten in technischen u. wissenschaftlichen Laboratorien (Erdmann) 683. 1018. — Modifikation der Gefrierpunktsmethode (Young u. Sloan) 1085.

Atomvolumen; Molekularvolumen Anwendung der Methode von Cailletet u. Mathias zur Best. des kritischen Volumens (Centnerszwer) 807.

Löslichkeit; wässerige Lösungen; Hydratbildung. Theorie der Sättigungserscheinungen binärer Gemische (Boedke) 171. — Gefrieren von Lagg. in dimorphen Lösungsmitteln (Bruni u. Callegari) 282. 1274. — Unterss. an gesättigten Lagg. (Berkeley) 386. — Druck u. Zus. des Dampfes von Lagg. in wss. Äthylalkohol (Kablukow, Solomonow u. Galine) 386. — Best. der auflösbaren Bestandteile in Grundstoffen u. Präparaten (Van der Wielen) 630. — Theorie der verdünnten Lagg.; Tonometrie u. Kryoskopie (Ariès) 753. 969. — Theorie der Lagg. (Traube) 753. — Lösungsgeschwindigkeit der Salze (Schürr) 807. — Molekularzustand von wasserfreien u. hydratisierten Metallsalzen in organ. Lösungsmitteln (Bruni u. Manuelli) 869. — Nernst-Planckesche Theorie über die Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lagg. (Johnson) 930. — Kritischer Punkt verdünnter Salzlagg. (Levi-Bianchini) 1018. — Löslichkeitsbeeinflussung (Geffcken) 1086. — Löslichkeitserniedrigung (Euler) 1088. — V. von Hydraten in konz. wss. Lagg. von Elektrolyten (Jones u. Getman) 1088. — Hydrate in wss. Lagg. (Biltz) 1089. — Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen (Herz u. Knoch) 1182. — Existenz von Hydraten in Lagg. von Nichtelektrolyten u. Nichtexistenz von Hydraten in Lagg. organischer SS. (Jones u. Getman) 1445. — Existenz von Alkoholaten in Lagg. von Elektrolyten in A. (Jones u. Getmann) 1445.

Osmotischer Druck. Theorie der Kapillarität (Bakker) 74. — Diffusionsgeschwindigkeit von W. durch eine halbdurchlässige Membrane (Sebor) 74. — Best. hoher osmotischer Drucke (Berkeley u. Hartley) 887. — Molekulargröfse der Verbb. im festen Zustand u. Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression u. Siedepunktserhöhung (Vaubel) 491. — Grundgesetz der osmotischen Erscheinungen (Ariès) 631.

Viskosität und innere Reibung. Best. der relativen inneren Reibung von Fll. (Beck) 579. — Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen (Dunstan) 579. 1363. — Best. der inneren Reibung fester Körper (Weinberg) 1018. — Fluidität u. Leitfähigkeit konz. wss. Salzlagg. unter 0° (Hechler) 1188. — Viskosität von Lagg. in Hinsicht auf die Konstitution der gelösten Substanz (Blanchard) 1683.

Kolloide. Gestattet die optische Methode von Tyndall den Nachweis der Anwesenheit gelöster Moleküle? (Lobry de Bruyn u. Wolff) 4. — Konzentrationsänderungen d. Lagg. u. Auskristallisieren gelöster Substst. unter dem Einfluſs der Centrifugalkraft (Van Calcar u. Lobry de Bruyn) 5. — Physiol. Bedeutung der Kolloide (Höber u. Gordon) 171. — Ausflockung von Suspensionen, bezw. Kolloiden u. die Bakterienagglutination (Bechhold) 282. — Ausflockungserscheinungen. Beziehungen zur Bakterienagglutination (Neisser u. Friedemann) 387. — Theorie der Kolloide (Jordis) 753. 1683. — Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen u. Schrumpfen (Quincke) 930. 1188. — Adsorptionsverbb. der Kolloide (Biltz) 1018. — B. kolloidaler Lagg. u. Verh. derselben gegen $BaSO_4$ (Vanino u. Hartl) 1446. — Wanderung von Kolloiden (Whitney u. Blake) 1686. — siehe auch: kolloidale Metalle, Tellur, Calcium, Mangan, Silber, Platin etc.

Kristallisationsgeschwindigkeit. Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen (Dreyer) 434. — Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit (Padoa u. Galeati) 931. — Kristallisationsgeschwindigkeit isomorpher Gemische (Padoa) 1274.

Gase.

Der Koeffizient a des Gesetzes der geraden Mittellinie (Mathias) 684. — Wert der für den Zustand vollkommener Gase charakteristischen Konstante R. (Berthelot) 934. — Zahlenwerte wichtiger physiko-chem. Konstanten (Nernst) 934. — In einem Gas zurückbleibende Feuchtigkeit nach dem Trocknen mit P_2O_5 (Morley) 1366.

Gas- und Dampfdruck. Dampfzusammensetzung. Sättigung durch die Methode des Luftdurchleitens (Carveth u. Fowler) 494.

Elektrochemie.

Anwendung von Wechselströmen in der Chemie u. Theorie der durch diese bewirkten Rkk. (Berthelot) 5. 1585. —

Mikroskopischer Zustand der Pole u. Spektren der elektr. Entladungen (Eginitis) 6. — Ursache des Voltaeffekts (Warburg u. Greinacher) 74. — Einfluſs der Wechselzahl auf die Elektrolyse mit Wechselstrom (Brochet u. Petit) 172. — Elektrizitätserregung beim Durchleiten von Luft durch mit verschiedenen Substanzen verunreinigtes W. (Pacini) 288. — Theoretische Elektrochemie (Abel) 389. — Tropfelektroden (Billitzer) 492. — Umwandlung von thermochem. Energie in EMK. (Tommasi) 492. — Doppelte Umkehr des Lippmannschen Phänomens (Billitzer) 498. — Änderung des Brechungsexponenten eines Elektrolyten (Bordier) 631. — Einfluſs der Stromdichte bei der Elektrolyse mit Wechselstrom (Brochet u. Petit) 631. — Amphotere Elektrolyte (Walker) 631. — Elektrisierung eines isolierten metallischen Leiters, welcher sich in einem metallischen mit Luft angefüllten u. mit der Erde leitend verbundenen Cylinders befindet (Borgmann) 683. — Emissionsvermögen u. elektr. Leitfähigkeit der Legierungen (Hagen u. Rubens) 683. — Polarisation galvanischer Elemente bei Ggw. von festem Salz (Jaeger) 754. — Verhalten unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von HCl (Bose) 809. — Stereochemische Hinderung bei elektrochem. Reduktionen (Elbs) 809. — Elektrolyse mit rotierender Kathode (Medway) 809. 1687. — Messung der elektrolytischen Widerstände (de Kowalski u. Zdanowski) 869. — Elektrische Nervenreizung durch Wechselströme (Nernst u. Barratt) 931. — Beziehung zwischen dem Elektrodenfall in Gasen zur Spannungsreihe (Skinner) 931. — Einfluſs des Druckes der Blasen bei Elektrisierung von Luftblasen (Piva) 1018. — Material u. Form rotierender Kathoden (Medway) 1019. 1688. — Elektrolyse u. Energonhypothese (Reuterdahl) 1020. — Kohlenelement, eine Knallgaskette (Haber u. Bruner) 1091. — Normalelektrode (Danneel) 1092. — Normalelemente (Wilsmore) 1092. — Quecksilbersulfat u. die Normalelemente (Hulett) 1093. — Anodische Sauerstoffentwicklung (Foerster u. Piquet) 1094. — Funkenentladung in Fl. (Przibram) 1094. — Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlsgg. (Siemens) 1188. — Elektrolytischer Wellendetektor (Rothmund u. Lessing) 1185. — Diffusion eines Elektrolyten in Gegenwart eines anderen, wenn beide ein Ion gemeinsam haben (Grassi) 1274. — Elektromotorische Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei Berührung mit Elektrolyten zu Stande kommen (Galeotti) 1368. — Reduktion der gebundenen festen CO_2 zu C u. elektrochem. Veränderung bei festen Stoffen (Haber u. Tołłoczko) 1364. — Elektrochemie 1902 u. 1903 (Jouve) 1446. 1687. — Übergangswiderstand u. Polarisation an der Al-Anode (Fischer) 1687.

Elektrolytische Dissociation. Theorie der Pseudosäuren (v. Zawidski) 172; (Kauffmann) 284. — Zeitgröſsen der Komplexbildung, Komplexkonstanten u. atomistische Dimension (Haber) 493; (Bodländer) 871; (Danneel) 872. — Dissociation gelöster Körper (Vandenberghe) 870. — Elektrodenvorgänge u. Potentialbildung bei minimalen Ionenkonzentrationen (Abegg) 872. — Kleine Konzentrationen (Haber) 1185. — Chem. Dissociation u. elektr. Leitfähigkeit (Garrett u. Willows) 1186. — Widerlegung der „Elektrolytischen Dissociationstheorie“ vom Standpunkt der Problemtheorie (Zeschko) 1274. — Dissociation der Elektrolyte in alkoh. Lsgg. (Godlewski) 1275.

Leitfähigkeit. Maximum in den Krausschen Leitfähigkeitskurven bei hohen Temperaturen (Jones) 75. — Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmethoden (Stieglitz u. Derby) 75. — Best. der Löslichkeit von Salzen schwacher SS. durch Messung der Leitfähigkeit (Gardner u. Gerassimoff) 172. 684. — Best. des elektr. Widerstandes von PbO_2 (Streintz) 284. — Leitvermögen wss. Lsg. von Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen (Kohlrausch u. Grüneisen) 872. — Best. einer Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares (Lorenz u. Fausti) 932. — Wanderung von Metallionen im Glimmstrom in freier Luft (Riecke u. Stark) 932.

Ionentheorie. Dichte der wss. Salzlsgg., betrachtet als additive Eigenschaft der Ionen; Existenz hydratisierter Ionen (Vaillant) 75. — Thermische Ionisierung der Salzdämpfe (Moreau) 76. — Ionisierung der Luft (Wilson) 76. — Geschwindigkeit der Ionen in fl. NH_3 (Franklin u. Cady) 178. — Verb. der Lösungsmittel mit den Ionen (Morgan u. Kanolt) 178. — Fortlaufende Aufzeichnung des Ionisierungszustandes der Gase; Ionograph u. Spannungsverlustionograph (Nordmann) 284. 389. — Kürzlich dargestellte Gase (Bloch) 389. — Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverb. (Wehnelt) 580. — Theorie der beweglichen Ionen (Reychler) 810. — Ionisation in geschlossenen Gefäſsen (Wood) 810; in Gasen durch Röntgenstrahlen (Mac

Clung) 982. — Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Ionen in Gasen (Mac Clung) 969; (Walker) 969. — Ionisierung durch heifses Platin in Gasen bei niederen Drucken (Richardson) 969. — Einseitige Ionenwanderung u. nicht parallele Wanderung von Anion u. Kation (Ferchland) 1019.

Elektronen. Optische Eigenschaften u. Elektronentheorie (Drude) 933. — Grundhypothesen der Elektronentheorie (Abraham) 1095.

Pyro-, thermo- u. photoelektrische Erscheinungen. Gesetz von Regnault (Duhem) 76. — Allotrope Umwandlungen der Nickelstahle (Boudouard) 494. — Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur (Bausenwein) 1186. — Elektrizitätszerstreuung in erhitzter Luft (Brunner) 1688.

Elektrische Osmose. Elektrische Osmose im Methylalkohol (Baudouin) 76.

Photochemie.

Einw. von Selenzellen auf die photographische Platte (Berndt) 6. — Kathodenstrahlen (Bose) 173; (Villard) 284. 494; (Bose) 810. — Elektrostatische Ablenkung der magnetokathodischen Strahlen (Fortin) 389. — Magnetokathodische Strahlen (Pellat) 494. 581. — Best. der Intensität der β-Strahlen, sowie einige Messungen ihrer Absorbierbarkeit (Seitz) 581. — Neue Strahlen in Harzen (Kufferath u. Merckens) 631; (Stöckert) 1447. — Chem. Wrkg. kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper (Warburg u. Regener) 873. — Elektr. Isolation im Vakuum (Lord Kelvin) 1187. — Photographie in Farben nach der Interferenzmethode ohne Hg-Spiegel (Rothé) 1366. — Dunkle Streifen auf den nach Lippmann hergestellten Photographien sich überdeckenden Spektren (Zenkersche Streifen) (Pfaundler) 1446. — Ursachen der Farbänderungen von Goldgelatinepräparaten (Kirchner u. Zsigmondy) 1688. — Sekundäre Kathodenstrahlung in gasförmigen u. festen Körpern (Lenard) 1688, siehe auch: Photographie S. LV.

Absorption des Lichtes. Absorption des ultravioletten Lichtes in verschiedenen Gasen (Varley) 812.

n-Strahlen. x- u. n-Strahlen (Blondlot) 6. — Wirkungsweise von n-Strahlen (Becquerel) 6. — Gleichzeitige Aussendung von n- u. n_1-Strahlen (Becquerel) 76. — Einw. der n-Strahlen auf die Intensität des von einem kleinen elektr. Funken u. von anderen schwachen Lichtquellen ausgesandten Lichtes (Blondlot) 174. — Aussendung von n-Strahlen nach dem Tode (Charpentier) 174. — Emission in der Richtung senkrecht zu den n- u. n_1-Strahlen (Bichat) 175; von n- u. n_1-Strahlen durch kristallisierte Körper (Bichat) 175. — Eigenschaft von Körpern, einen fortwährenden Strom einer wägbaren Emission aussusenden (Blondlot) 285. — Anästhesie der Metalle (Becquerel) 287. — Erscheinungen beim Betrachten von phosphoreszierenden Sulfiden (Le Roux) 287. — n-Strahlen (Salvioni) 287. 495; (Lummer) 1447; (Weiss) 1447. — n- u. n_1-Strahlen. Einw. des magnetischen Feldes (Becquerel) 288. 392. 632. — Anwendung der n-Strahlen in der Chemie (Colson) 288. — Einw. von n-Strahlen auf die Phosphoreszenz (Rothe) 392. — Vergleich der Wrkgg. von β- u. n-Strahlen, sowie von α- u. n_1-Strahlen auf eine phosphoreszierende Oberfläche (Becquerel) 495. — Neue Methode, n-Strahlen und ähnliches zu beobachten (Blondlot) 582. — Einw. der n-Strahlen auf phosphoreszierende Sulfide (Bichat) 632. — Refraktion der n- u. n_1-Strahlen (Becquerel) 633.

Radioaktivität. Grenzen der Wahrnehmbarkeit für Gerüche u. Emanationen (Berthelot) 7. 1585. — Radioaktivität der Gase aus Mineralquellen (Curie u. Laborde) 7. — Durch Emanation glühender Metalldrähte induzierte Radioaktivität (Tommasina) 7. — Ursprung der von radioaktiven Körpern ausgestrahlten Energie (Bonacini) 77. — Radioaktive Substanz in Beziehung zur Ggw. von He (Nasini) 77. — Einfl. von Temperaturänderungen auf radioaktive Substanzen (Meyer u. v. Schweidler) 78. — Radioaktive Stoffe (Riesenfeld) 78. — Radioaktivität von Erdarten u. Quellsedimenten (Elster u. Geitel) 174. — Abwesenheit elektr. Ladung in radioaktiven Emanationen (Battelli u. Maccarone) 285. — Durch einen Blitz erzeugte induzierte Radioaktivität (Chistoni) 285. — Durchdringende Ra-Strahlen (Mc Clelland) 389. — Aufeinanderfolge von Veränderungen in radioaktiven Körpern (Rutherford) 390. — Pyroradioaktivität (Tommasina) 390. — Emanationen u. Strahlungen (Berthelot) 391. 1585. — Kinetische Theorie u. Radioaktivität (Bose) 891. 1562. — Eigenschaften von verschiedenen Körpern mit Bezug auf die wägbare Emission (Blondlot) 891. — Radioaktive Substanz im „Fango“ (Müller) 892. — Koexistenz sehr verschiedener Temperaturen an benachbarten Punkten u. Unmöglichkeit, sie nachzuweisen (Solvay) 494. — Abgabe einer wägbaren Emission durch gewisse Teile des menschlichen Körpers (Meyer) 632. — Radioaktivität von russischem

Heilschlamm (Borgmann) 684. — Ionisation der Luft in Pjatigorsk u. Kislowodsk (Sokoloff) 684. — Die im Gasteiner W. enthaltene radioaktive Emanation (Mache) 755. — Elektrizitätaleitung durch hoho Vakua unter dem Einfluſs radioaktiver Substanzen (Strutt) 755. — Atmosphärische Radioaktivität (Bumstead) 811. — Ionisation von Gasen u. Dämpfen durch Poloniumstrahlen (Böhm-Wendt) 878. — Ein aus Rohpetroleum gewonnenes radioaktives Gas (Burton) 874. 1187. — Neue Radiation oder neue Emanation (Chabot) 874. — Vom Radium ausgesandte Emanation (Mc Clelland) 985. — Das radioaktive Atom (Reuterdahl) 1019. — Spektrum des Emaniumlichtes (Hartmann) 1096. — Sind die Rkk., bei denen man eine Gewichtsänderung annimmt, von Radioaktivitätserscheinungen begleitet? (Martinelli) 1096. — Radioaktive Emanationen in der Atmosphäre (Gockel) 1187. — Die in Termalquellen enthaltene radioaktive Emanation (Gockel) 1187. — Radioaktivität der Karlsbader Thermen (Herrmann u. Pesendorfer) 1187. — Erscheinungen in Luft, die durch radioaktive Körper ionisiert ist (Righi) 1187. — Vers. eines Modells und ein Seitenstück zur Radioaktivität (Chabot) 1188. — Radiumstrahlen u. Benzolderivv. (Kauffmann) 1211. — Elektrizitätsverlust in Luft u. in der Nähe von Mineralquellen (Chauveau) 1276. — Durch Becquerelstrahlen erzeugte Färbungen (Salomonsen u. Dreyer) 1276. — Leuchten der Sidotschen Blende unter dem Einfluſs des Ozons (Schenck u. Mihr) 1276. — Radioaktivität (Martindale) 1446. — Thermodynamik der radioaktiven Vorgänge (Bucherer) 1561. — Strahlungsartige Erscheinungen des H_2O_2 (Graets) 1561. — Vergleich der durch Röntgen- u. Ra-Strahlen in Gasen hervorgebrachten Ionisierung (Eve) 1586. — Radioaktivität verschiedener Stoffe (Strutt) 1586. — Radioaktives Gas in den Wiesbadener Thermalquellen (Henrich) 1689. — Induzierte Radioaktivität (Hofmann, Gonder u. Wölfl) 1689. — siehe auch: Radium, Quecksilber, Polonium, Helium, Kohlenstoff.

Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Ein von den n-Strahlen bewirktes, der Phosphoreszenz analoges Phänomen (Bichat) 78. — Lumineszenzerscheinungen (Trautz) 811. — Kathodolumineszenz der Kristalle (Pochettino) 1277.

Refraktion und Reflexion. Brechungsindex von Legg. (Chéneveau) 285. 684; (Van Aubel) 582. — Brechungsvermögen gelöster Körper (Chéneveau) 286.

Spektrum. Mögliche Beziehung der Serienspektren zum Atomvolumen (Reinganum) 78. — Emissionsspektra arom. Verbb. (Goldstein) 286. — Diskontinuierliche Leuchtspektra fester organ. Körper (Goldstein) 286. — Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen (Waetzmann) 755. — Spektrale Energieverteilung der Quecksilberlampe aus Quarzglas (Ladenburg) 874. — Einfl. der Konfiguration und molekulare Bindung auf die ultravioletten Absorptionsspektren (Magini) 935.

Photometrie. Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie (Hallwachs) 875.

Thermochemie.

Chemie bei extremen Temperaturen (Sachs) 7. — Thermische Eigenschaften der Stoffe (Batschinski) 79. — Freiwillige Erstarrung unterkühlter Fl. (Füchtbauer) 495. — Best. der Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leitender Körper (Hecht) 935. — Wärmeleitung in Gasgemischen (Wassiljewa) 1562.

Verbrennung, Oxydation u. Explosion. Kennzeichnung d. Flamme (Teclu) 8. — Explosionswelle (Jouguet) 582. — Verzögerung der Verbrennung durch Sauerstoff (Armstrong) 969.

Spezifische Wärme. Energie des W. und seines Dampfes bei hohen Temperaturen (Dieterici) 1866. — Spez. Wärme der Metallsulfide (Van Aubel) 1866.

Verbrennungs-, Lösungs-, Bildungs- Verdampfungs- u. Schmelzwärme. Thermochemische Vergleiche (Quartaroli) 288. — Freie Bildungsenergie technisch wichtiger Rkk. (v. Jüptner) 392. — Schmelzintervalle (Meyerhoffer) 496. — Verbrennungswärme organ. Verbb. (Thomsen) 496. — Entglasung (Guertler) 498. — Verbrennungswärme organ. Schwefelverbb. (Lemoult) 582. — Beziehung zwischen d. Verbrennungswärme der organ. Verbb. u. deren Konstitution. Berechnung der Verbrennungswärme (Lemoult) 812.

Katalyse.

Katalytische Rkk. bei hohen Temperaturen u. Drucken. Dissociation bei katalytischen Rkk. (Ipatjew) 1020. 1568. — Katalyse und ihre Anwendung in der Technik (Hassler) 1447.

Anorganische Katalysatoren. Katalytische Wrkg. von Metallchloriden (Goldschmidt u. Larsen) 288. — Autokatalyse in heterogenen Systemen (Bodenstein) 633.

Organische Katalysatoren. Labilität der Enzyme (Aso) 79. — Geschwindig-

keit d. Fermentrkk. bei Zusatz chemisch-indifferenter Stoffe (Braeuning) 583. — Emulsinwirkung (Herzog) 633. — Katalytische Eigenschaften einiger Diastasen. Gesetz der Einw. der Katalase auf H_2O_2 (Possi-Escot) 633. — Enzymwirkung (Barendrecht) 1096. — Einw. von Giften auf die Geschwindigkeit der Zerlegung von H_2O_2 durch Hämase (Senter) 1586. — siehe auch: Pflanzenchemie u. Tierchemie XXXII u. XXXIV.

Vorlesungsversuche.

Darst. von Knallgas (Teclu) 9. — Elektrolyse von W. (Teclu) 10. — Selbstentzündung des gelösten Phosphors (Ohmann) 634. — Nachweis des Dampfdruckes von Ä. (Rebenstorff) 634. — Bleichen mit schwefliger S. (Rebenstorff) 634. — Darst. von metallischem Silber (Thallwitz) 634. — Absorptionsvers. mit NH_3 (Stroman) 1188.

III. Anorganische Chemie.

Anorgan. Chemie (Hofmann) 875. 1691. — Rkk. von Salzen in nichtwss. Lagg. (Naumann) 1489.

Kristallographie.

Kristallographie der NH_4-, K, Rb u. Cs-Salze (Gossner) 1691.

Metalloide.

Sauerstoff.

Siedender O (Bestelmeyer) 10. — B. von Ozon bei hoher Temperatur (Clement) 79. — Löslichkeit des N in fl. O (Erdmann u. Bedford) 393. — Ionisation bei der Ozonbildung (Guggenheimer) 583. — Innere Reibung von O, H, chem. atmosphärischem N u. ihre Änderung mit der Temperatur (Markowski) 756; (Bestelmeyer) 1580. — Absorptionsbanden des O im Sonnenspektrum (Lester) 812. — Verdampfung von O und SO_2 (Estreicher) 1367. — Autoxydation u. O-Aktivierung (Jorissen) 1489. — Ozonisierung des O im Siemensschen Gasgenerator (Gray) 1691.

Wasserstoffsuperoxyd.

Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds (Bredig) 175.

Wasser.

DE. des W. (Vonwiller) 80. — Spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes (Lorenz) 393. — Einw. der Quellen der n-Strahlen auf reines W. (Meyer) 393. — Kontaktprozeß zur Darst. von NH_3-freiem W. (Pulsifer) 1691.

Luft.

Elektr. Leitfähigkeit u. Ozongehalt der Luft (Conrad u. Topolansky) 1587.

Schwefel.

Elektrochem. Darst. von unterschwefligsauren (hydroschwefligsauren) Salzen (Elbs u. Becker) 11. — Entflammungstemperatur und langsame Verbrennung von S in Luft und in O (Moissan) 289. — Umsetzung von S in Fe (Schuyten) 289. — Darst. von Natrium- u. Calciumhydrosulfit durch Elektrolyse (Frank) 394. — Autoxydation des S (Harpf) 394. — DD. des Schwefligsäureanhydrids u. Sauerstoffs (Jaquerot u. Pintza) 583. — Beobachtungen während der Elektrolyse konz. H_2SO_4 (Cobb) 685. — Der Zustand des H_2S in Mineralquellen (Auerbach) 813. — Komplexe Thiosulfate (Shinn) 970. — Ionisierung und chem. Verb. in verflüssigten Halogenhydriden u. in H_2S (Walker, Mc Intosh u. Archibald) 975. — Hydrosulfite (Bucherer u. Schwalbe) 1098. — Charakteristische S-Linien in der photographischen Spektroskopie von Mineralien (de Gramont) 1098. — Darst. von Persulfaten (Müller) 1189. — Überführungszahl der H_2SO_4 (Tower) 1277. — Abscheidung des S aus der Thioschwefelsäure u. des Se aus der selenigen S. (Biltz u. Gahl) 1367. — Dampfdruck der H_2SO_4-Lagg. (Burt) 1691.

Selen.

Zers. der Selensalze durch Mikroorganismen (Gosio) 289.

Tellur.

Zers. der Tellursalze durch Mikroorganismen (Gosio) 175. — Einw. von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd; Darst. der Tellursäure (Gutbier u. Wagenknecht) 394. — Verh. der Tellursäure bei der Elektrolyse. Neue Modifikation des kol-

loidalen Tellurs (Gutbier u. Resenscheck) 894.

Halogene.

Verh. typischer Chloridhydrate beim Erhitzen in HCl (Gooch u. Mc Clenahan) 394. — Wechselseitige Umsetzung von Halogensalzen im geschm. Zustande (Béketoff) 685. — Einzelpotentiale der Halogenelemente (Mott) 936. — Berechnung des Molekularvolumens von Halogensalzen aus den Atomvolumina der Bestandteile (Reinganum) 1489.

Chlor.

Vereinigung von H und Cl. Einw. der stillen Entladung auf Cl (Mellor) 290. — Zers. der HCl (Murmann) 394. — Photochemischaktives Cl (Burgess und Chapman) 395. — Elektrochem. Verh. der unterchlorigen S. (Nernst u. Sand) 498. — Stärke der unterchlorigen S. (Sand) 499. — Einw. von Chlorsäure auf Metalle (Hendrixson) 813. — Dichte des Cl (Moissan und Binet du Jassoneix) 1367. — Reduktion von Perchlorat auf nassem Wege (Sjollema) 1587.

Brom.

Elektrisches Leitvermögen der Lggg. in Brom (Plotnikoff) 11. — Reaktionsgeschwindigkeit u. freie Energie (Bodenstein) 635. — Bedeutung der Veränderungen des Atomvolumens. Wrkgg. von chemischen u. Kohäsionsbinnendrucken (Richards) 685. — Best. der Zusammendrückbarkeiten mit Anwendung auf Br, J, Chlf., CCl_4, P, H_2O u. Glas (Richards u. Stull) 685. — Dissociation von HBr und HCl (Bodenstein u. Geiger) 636.

Jod.

B. von Perjodiden in Nitrobenzollsg. Perjodide der Alkali- und Erdalkalimetalle (Dawson u. Goodson) 176. 499. — Atomgewicht des J (Köthner u. Auer) 895. — Oxydation des Jodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Rkk. (Brode) 815. — Einfluſs indifferenter Ionen auf die elektrolytische B. der Überjodsäure und ihr Salz (Müller) 1188. — Natur der der Lggg. von Jod in wss. KJ (Burgess u. Chapman) 1278. — Geschwindigkeit der Rk. zwischen HJ u. HJO_3 (Dushman) 1489. — Wirkungsweise der Peroxydase bei der Rk. zwischen H_2O_2 u. HJ (Bach) 1588.

Fluor.

Spektrum von CaF_2 im elektr. Bogen (Fabry) 896. — Dichte des F (Moissan) 1368.

Stickstoff.

Stickstoffwasserstoffsäure u. anorgan. Trinitride (Dennis und Browne) 290. — Verss. mit der kalt-warmen Röhre im elektr. Ofen (Nasini u. Anderlini) 291. — Atomgewicht des N (Guye u. Bogdan) 896. — Best. des Atomgewichts von N durch volumetrische Analyse des Stickoxyduls (Jaquerod u. Bogdan) 896. — Eigenschaften der Gemische von HNO_3 und H_2SO_4 (Ssaposchnikow) 896. 685. — Rk. von NO_2 u. O bei niederen Temperaturen (Francesconi u. Sciacca) 897. — Saure Nitrate (Groschuff) 897. — Rauchende HNO_3 (Schaller) 897. — Dampfdichte von Hydrazinhydrat (Scott) 499. — Verflüssigung von Gasgemischen. Gruppe: Kohlendioxyd und Stickoxydul (Caubet) 637. — Darst. von Nitrosylchlorid (Francesconi u. Bresciani) 637. — Einw. von NH_3 auf Borbromid und Phosphortrichlorid (Joannis) 685. — Konstitution der Ammoniumverbb. (Cain) 756. 757. — Rk. des Nitroxyls (Angeli und Angelico) 815. — Konstitution des Ammoniums (Le Bel) 815. — Zers. von NH_3 durch Hitze (Perman u. Atkinson) 816. — Best. der Oberflächenspannung u. des Molekulargewichts von verflüssigtem Stickstoffoxydul (Grunmach) 875. 1490. — Hydrate der HNO_3 (Küster u. Kremann) 876. — Nachleuchten von Metalldämpfen in Stickstoff (Lewis) 937. — Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 u. NO (v. Wittorff) 938. 1021. — Rk. zwischen CO_2 u. l. Nitriten (Moore) 971. — Dichte des N (Bestelmeyer u. Valentiner) 1190. — Gewinnung von Nitriten u. Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Ggw. von Kupferhydroxyd (Traube u. Bilts) 1190. — Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v der spes. Wärmen des N vom Druck bei der Temperatur der fl. Luft (Valentiner) 1190. — Oxydation des N durch elektr. Flammen (Lepel) 1278. — Dichte von Stickstoffoxyd (Rayleigh, Lord) 1278. — B. von NO bei hohen Temperaturen (Nernst) 1368. — Dichte des N_2O und Atomgewicht des N (Guye und Pintza) 1588.

Argon.

Darst. von Argon (Moissan u. Rigaut) 292. — Anwendung des Ca zur Darst. von Argon (Moissan u. Rigaut) 637. — Diffusion von A u. He (Schmidt) 758.

Helium.

B. von He aus Ra (Ramsay u. Soddy) 80. 499. — Verflüssigung des He (Dewar) 877. — Abscheidung der flüchtigsten

Gase aus der Luft ohne Verflüssigung (Dewar) 817. 971. 1279. — B. von He aus der Radiumemanation (Himstedt u. Meyer) 1191.

Phosphor.

Unterphosphorige Säure (Marie) 11. — Verflüssigte H-Verbb. des P, S u. der Halogene als leitende Lösungsmittel (Mc Intosh u. Steelé) 398; (Archibald u. Mc Intosh) 399. — Darst. von Phosphortribromid (Christomanos) 499. 1193. — Emanation des P (Schmidt) 758. — Einw. von W. u. Salzlsgg. auf wl. Phosphate (Cameron u. Hurst) 971. — Reagens auf Phosphor-, Arsen- u. Antimonwasserstoff (Lemoult) 1021. — Einw. der Temperatur auf die Alkaliphosphate (Boidin) 1192. — Physikalische Konstanten der Phosphorfluoride (Moissan) 1368.

Arsen.

Einw. von NH_3-Gas auf Trichlor-, Tribrom- u. Trijodarsen (Hugot) 500. — Nichtexistenz von $AsCl_5$ (Smith u. Hora) 500. — Trisulfoxyarsensäure (Mc Cay u. Foster) 1490.

Antimon.

Kryoskopische Studie über Lsgg. in Antimonsulfid (Guinchant u. Chrétien) 12. — Zers. des Antimonwasserstoffs (Stock u. Guttmann) 12. — Allotrope Zustände des Antimonsulfids; (Guinchant u. Chrétien) 500. — Umwandlungswärme des schwarzen krist. Antimonsulfids in gefälltes orangefarbenes Sulfid (Berthelot) 583. — Bildungswärme der Antimontrisulfide (Guinchant u. Chrétien) 686. — Einw. von Ammoniumchlorid auf gewisse Chloride (Fireman) 816. — Dissociationspunkte von Chloriden (Fireman u. Portner) 1491.

Kohlenstoff.

Beschaffenheit des verflüchtigten C (Berthelot) 81. — Spezifische Wärme des C bei hohen Temperaturen (Kunz) 81. — Diamant (Küspert) 292. — Wrkg. von Radiumemanation auf Diamanten (Crookes) 637. — Gasabsorption durch Holzkohle bei niederer Temperatur (Dewar) 637. 817. 972. 1279. — Absorption von Gasen durch Kohle u. Koks (Craig) 972. — Einw. von Kohle auf Ätzkalk bei der Schmelztemperatur des Pt(Moissan) 1369.

Bor.

Verh. von Borax gegen CO_2 (Grünhut) 399. — Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid u. Boraten im Schmelzfluß (Guertler) 399. — FF. der Mischungen der alkal. Erden mit Borsäureanhydrid (Guertler) 686. — Anormal zusammengesetzter Borax (Spiegel) 817.

Silicium.

Scheinbare Verflüchtigung des Si im H (Dufour) 13. — Löslichkeit des Siliciums in Zn u. Pb (Moissan u. Siemens) 13. 1491. — B. von Siliciumwasserstoff durch direkte Synthese aus den Elementen (Vigouroux) 13. — Löslichkeit des Si in Ag (Moissan u. Siemens) 81. 401. 1491. — Einw. von Si auf W. unterhalb 100° (Moissan u. Siemens) 292. 1491. — Reduzierte Silikate (Simmonds) 292. — Spektrum des Si unter dem Einfl. von Selbstinduktion (de Grammont) 1099.

Wasserstoff.

Best. des Molekulargewichts permanenter Gase. — Atomgewichte von H, C u. N (Guye) 13. — Diffusion von H durch heißes Pt (Richardson, Nicol u. Parnell) 401. — B. von festen Körpern bei niederen Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff (Travers) 686. — Elektr. Wrkgg. bei der Explosion von H u. O (Haselfoot u. Kirkbey) 1193.

Metalle.

Metallhydroxyde (Fischer) 401. — Passivität der Metalle (Müller) 501. 1090; (Hollis) 818; (Muthmann u. Fraunberger) 972; (Sackur) 1193. — Harter u. weicher Zustand von Metallen (Beilby) 758. — Struktur der Metalle (Cartaud) 878. — Fließende Metalle (Duhem) 988. — Strukturveränderung im festen Zustand (Campbell) 974. — Kristallinischer u. amorpher Zustand (Beilby) 1099. — Einw. von denaturiertem Spiritus auf Metalle u. Zement (Heinzelmann) 1099. — Rkk. zwischen NH_4-Salzen u. Metallen (Hodgkinson u. Coote) 1099. — Metallnitrosoverbb. (Kohlschütter u. Kutscheroff) 1193. — Anodische Auflösung der Metalle u. deren Passivität (Sackur) 1589.

Kolloidale Metalle.

Darst. kolloidaler Metalle (Castoro) 988.

Kalium.

Kaliumpercarbonat. Darst. von O u. H_2O_2 daraus (Lami) 13. — Glockenverf. zur Elektrolyse wss. Alkalichloridlsgg. (Steiner) 13. 1100; (Adolph) 402. — Veränderung von Kaliummetabisulfit u. Natriumbisulfit an der Luft (Lumière, A. u. L., u. Seyewetz) 82. — Physiko-chemische

Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride (Tardy u. Guye) 292. — Einfl. der Temperatur auf die elektr. Leitfähigkeit des Kaliums (Bernini) 584. — $SO_4KH-SO_4(NH_4)H$, ein isotrimorphes Salzpaar (Gossner) 584. — Alkalichloridelektrolyse unter Zusatz von Fluorverbb. (Foerster u. Müller) 1189. — Einw. von Brom auf Alkali u. Elektrolyse der Bromalkalien (Kretzschmar) 1279. — Elektr. Leitvermögen von NaCl u. KCl in W.-Äthylalkoholgemischen (Schapire) 1369. — Einw. elektropositiver Metalle auf KJ (Streintz) 1530.

Natrium.

Einw. des pikrinsauren Na auf Na_2CO_3-Lagg. (Reichard) 82. — Zers.-Geschwindigkeit der Gemische von $NaNO_2$ u. NH_4Cl (Berger) 176. — Natriumamalgame (Schüller) 686. — Alkalichloridelektrolyse mittels Eisenblechen, die mit Hg berieselt werden (Kettembeil u. Carrier jun.) 818. — Darst. von metallischem Na durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Na(OH) u. Na_2CO_3 (Le Blanc u. Carrier jun.) 819. — Best. der anomalen Dispersion von Na-Dampf (Wood) 939. — Darst. von NaOH für den Laboratoriumsgebrauch (Küster) 1491.

Thallium.

Gelbe u. rote Varietät von Thallojodid u. Best. des normalen gegenseitigen Umwandlungspunktes (Gernez) 402. — Thallonitrat u. Thallonitrit (Thomas) 408. — Form des Thalliumjodids aus Lagg. (Gernez) 687. — Konstitution des wasserhaltigen Thalliumchlorids (Mac Clenahan) 819. 1589.

Cäsium.

Darst. u. Eigenschaften des Cäsium- u. Rubidiumammoniums (Moissan) 14.

Rubidium.

Atomgewicht von Rb (Archibald) 501.

Lithium.

Spezifische Gewichte von Lithiumchlorid, -bromid u. -jodid (Baxter) 14. — Kristallform des sauren Kaliumlithiumsulfats (Iwanoff) 975; des schwefelsauren Lithiums (Nenadkewitsch) 975.

Calcium.

Elektrolyse von $CaCl_2$ (Moissan) 15. — Zers. eines Gemisches von $CaCO_3$ u. Alkalicarbonat durch Wärme u. Vakuum (Lebeau) 293. — Darst. isomorpher Gemische von Kalk u. Lithiumoxyd (Lebeau) 294. — Reaktionsfähigkeit von $CaSO_4$ in kolloidalen Stadien (Rohland) 403. — $CaSO_4$ in wss. Lagg. von K_2SO_4 u. Na_2SO_4 (Cameron u. Breazeale) 501. — Kolloidale Eigenschaften des CaF_2 (Paternò u. Mazzucchelli) 688. — Ca-Darst. (Rathenau) 759. — Löslichkeit v. $CaSO_4$ in Lagg. von Nitraten (Seidell u. Smith) 1530. — B. u. Konstitution von Chlorkalk (Tarugi) 1531.

Barium.

Löslichkeit von Gemischen der Nitrate u. Chloride von Ba u. K (Foote) 1100. — Löslichkeit von Ba- u. Hg-Chloridgemischen (Foote u. Bristol) 1100. — Erdalkaliphosphore (Lenard u. Klatt) 1531. 1692.

Magnesium.

Einw. von CO_2 auf Magnesiumhydroxyd (Monhaupt) 1194. — Magnesiumsuperoxyd (Ruff u. Geisel) 1491.

Aluminium.

Einw. von Lösungsmitteln auf Al u. Zn (Smith) 176. — Aluminiumchlorat, seine Hydrate u. Zerfall in der Hitze (Doboserdow) 177. — Ionisierung u. chem. Verb. (Walker) 975. — Künstliche Darst. von Rubinen (Verneuil) 976. — Verbb. von $AlCl_3$ mit O-haltigen organ. Verbb. (Walker u. Spencer) 976. — Tonerdehydrat (Russ) 1100. — Atomgewicht des Al (Kohn-Abrest) 1589.

Beryllium.

Berylliumverbb. (Haber u. Van Oordt) 687. — Atomgewicht des Berylliums (Parsons) 819.

Cer.

Salze der komplexen Cerischwefelsäure mit den Elementen der seltenen Erden (Brauner) 83. 688. — Cerverbb. (Sterba) 84. — Kristallform von Cer- u. Lanthanaluminium (Stibing) 584. — Reindarst. der Ceriterden mittels ihrer Alkalidoppelcarbonate (Meyer) 989. — Aktivierung des O. Autoxydation der Cerosalze (Engler) 1280. — Stabilität u. Löslichkeit der Cerosulfathydrate (Koppel) 1370.

Samarium.

Darst. der Samarerde u. Atomgewicht des Samariums (Urbain u. Lacombe) 85.

Neodym.

Neodymoxyd (Waegner) 1589.

Zirkon.

Basisches Zirkonsulfat (Hauser) 85. — Verh. von Zirkonsalzen (Ruer) 1683.

Chrom.

Die aus dem grünen Chromchlorid(bromid)-hydrat durch Ag-Salze fällbaren Cl-Mengen (Weinland u. Koch) 85. — Doppelcarbid von Chrom u. Wolfram (Moissan u. Kousnetzow) 87. — Natur der alkal. Lsg. von Chromhydroxyd (Herz) 178. — Ammoniakhaltige Doppelchromate u. -molybdate (Briggs) 294. — Hexahydratisierte Doppelchromate. Mg- u. Ni-Verbb. (Briggs) 295. — Chromverbb. (Higley) 502. — Chromat, Dichromat u. Chromsäure (Abegg u. Cox) 503. — Chromate von Zink u. Kadmium (Gröger) 878. — Silbermonochromat (Margosches) 940. — Einw. von Stickoxyd auf Chromoxalze (Kohlschütter) 1194. — Primäres NH_4-Salz der Chromatodipersäure (Hofmann u. Hiendlmaier) 1280. — Optische Reflexionskonstanten u. elektromot. Zustand beim Cr (Bernoulli) 1371.

Eisen.

Basisches Ferriphosphit (Berger) 295. — Reflexionsvermögen von passivem Fe (Müller u. Koenigsberger) 584. — Anwendung der Phasenlehre auf die Gemische von Fe und C (Bakhuis-Roozeboom) 759. — Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen (Heyn) 759. — Oxydation von Ferrosalzlsgg. (Jordis u. Vierling) 940. — Einw. arseniger S. auf frisch gefälltes Eisenhydroxyd (Biltz und Behre) 1195. — Elektrolyteisen (Skrabal) 1195. — Verwendbarkeit der Königsbergerschen Methode zur optischen Unters. passiver Metallspiegel (Bernoulli) 1196. — Magnetisierung des Fe (Thornton) 1633.

Zink.

Darst. u. Elektrolyse von reinem geschmolzenem $ZnCl_2$ (Grünauer) 408. — Konstitution gelöster Salze (Colson) 638. — Darst. von Alkalichloraten u. Zinkchlorid (Friderich, Mallet u. Guye) 821. — Phosphoreszierendes Zinksulfid (Grüne) 1196; (Jorissen u. Ringer) 1633. — Phosphoreszierende Stoffe (Hofmann u. Ducca) 1280. — Komplexe Zn-Salze (Kunschert) 1371. — Abscheidung von Zn aus einer Acetonlsg. von $ZnCl_2$ (Patten) 1582. —

Thorium.

Geschwindigkeit der Abnahme der Thoriumemanation (Le Rossignol u. Gimingham) 405. — Thorium, Carolinium, Berzelium (Baskerville) 977.

Mangan.

Eigenschaften kolloidaler Organometallsgg. mit Mangan als Basis (Trillat) 504. — Aktivierender Einfluß des Albumins bei der Oxydation durch Mangan (Trillat) 504. — Selbstreinigung einer eisenhaltigen Manganlsg. (Kasener) 761. — Quantitative Fällungen und Trennungen mit Ozon (Jannasch u. Gottschalk) 1022.

Kobalt.

Kobaltchlorür (Oechsner de Coninck) 878. 941.

Nickel.

Ausdehnungskoeffizient von reinem Ni (Harrison) 87. — Einw. salpetrigsaurer Alkalien auf Nickelsalze (Reichard) 87. 1372. — Änderung der magnetischen Permeabilität von Ni u. Fe mit der Temperatur (Harrison) 761. — Elektrisches Potential des Ni u. Te (Euler) 941. — Leitfähigkeit von Gasen in kleinen Gefäßen (Jaffé) 1197. — Existenz von Villaris kritischem Punkt bei Ni (Honda u. Shimizu) 1372. — Villarische Wrkg. bei Ni (Heydweiller) 1492.

Uran.

Uranoxyde (Oechsner de Coninck) 295. — Synthese der Sulfate (Oechsner de Coninck) 879.

Radium, Aktinium, Emanium etc.

Funkenspektrum des Radiums (Runge u. Precht) 87. — Einw. von Radiumstrahlen auf die Alkalihalogenide (Ackroyd) 88. 504. — Radium in Uranverbb. (Boltwood) 88. 822. — Kathodenstrahlen des Radiums (Paschen) 178. — Emanation des Ra (Exradio), deren Eigenschaften und Veränderungen (Ramsay) 179. — Becquerelstrahlen u. Wasser (Kohlrausch) 296. — Leitvermögen der Lsgg. von Radiumbromid (Kohlrausch u. Henning) 296. — Wärmeabgabe des Radiums (Precht) 296. — Entstehen des Radiums (Mc Coy) 405. — Spektrum der Radiumemanation (Ramsay u. Collie) 504. — Emanation des Radiumsbromids (Indrikson) 688. — Einw. der Radiums auf Glas, Quarz und andere Körper (Georgiewsky) 688. — Atomgewicht des Radiums und Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente und ihren Spektren (Watts) 761. — Radium u. die Elektronentheorie (Trowbridge u. u. Rollins) 822. 978. — Von den Ka-

thodenstrahlen des Radiums in Metallen erzeugte Sekundärstrahlung (Paschen) 879. — Abnahme der Radioaktivität von Thor, Radium u. Aktinium (Brooks) 942. — Von der Strahlung radioaktiver Körper hervorgerufene sekundäre Strahlung (Becquerel) 1101. — γ-Strahlen des Radiums (Paschen) 1101. — Farbe von Radiumverbb. (Ackroyd) 1102. — Kombination der Atome, welche die Eigenschaften des Poloniums u. Radiums erklärt (Kelvin) 1197. — Chem. Wrkg. des Radiums (Pellini u. Vaccari) 1197. — Aktinium (Debierne) 1281. — Radiummenge der Erde (Liebenow) 1378. — Zeitliche Abnahme der Radioaktivität u. Lebensdauer des Ra im Zustand sehr feiner Verteilung (Voller) 1378. — Aufnahme der Radiumemanation durch den menschlichen Körper (Elster u. Geitel) 1532. — Langsame Umwandlung des Radiums (Rutherford) 1633. — Emanium (Giesel) 1634.

Indium.

Indium (Renz) 179; (Thiel) 406.

Blei.

Einw. von Sulfurylchlorid auf Metalloxyde (Spelta) 88. — Blei (Hofmann) 180.

Quecksilber.

Dampfdruck des Hg (Morley) 89. 638. — Basische Hg-Salze (Cox) 407. — Dielektrische Kohäsion des gesättigten Hg-Dampfes und von Mischungen von Hg-Dampf u. anderen Gasen (Bouty) 504. Radioaktive Cinnabaryte (Losanitsch) 1197.

Silber.

Kolloidale Silber (Hanriot) 89. — Koagulation des kolloidalen Ag (Dumanski) 180. — Niederschlagsbildung in Gallerten (Hausmann) 408. — Best. des elektrochemischen Äquivalentes des Ag (Van Dyk u. Kunst) 584. — Optische Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen (Liesegang) 585. — Silberpyrophosphat (Cavalier) 688. — Konzentration der Metallionen in eiweifshaltigen Silbernitratlsgg. (Galeotti) 978. — Gleichgewichte zwischen Silbersalzen (Lucas) 1102. — Kolloidale Ag-Salze (Paal u. Voss) 1635.

Kupfer.

Anodisches Verhalten von Cu u. Al (Fischer) 89. — Dissociation des $CuSO_4$ u. Zers. der Cu- Anoden (Tommasi) 180. — Einw. von NH_3 auf $CuSO_4$-Lsgg. (Forsell) 296. — Löslichkeit von Kupferoxyd, -oxydhydrat u. -carbonat in Ätzammoniak (Murmann) 410. — Kristallinische Kupferjodate (Granger und de Schulten) 689. 1378. — Komplexe Ammoniakhydroxyde des Cu, Ni, Cd, Zn u. Ag (Bonsdorff) 942. — Kupferammoniumsulfate (Horn und Taylor) 1108. — Elektrolyse von Kupfersulfatlsgg. (Foerster u. Coffetti) 1198. — Lsgg. des Cu in KCN (Kunschert) 1378.

Wismut.

Wismuttetroxyd (Hauser u. Vanino) 410 — Gemische von Sulfiden in Seleniden mit den entsprechenden Metallen (Pélabon) 822. — Widerstandsänderungen des Bi in einem schwachen Magnetfelde (Carpini) 1022.

Polonium.

Radioaktives Blei, Radiotellur u. Polonium (Debierne) 689.

Kadmium.

Kadmiumarsenid (Granger) 90.

Zinn.

Anodisches Verh. von Sn, Sb u. Bi (Elbs u. Tümmel) 90. — Physikalisch-chem. Studien am Zinn (Cohen) 91. — Chlorostannate Me_2SnCl_6 u. $MeSnCl_6$ (Biron) 410. — Einfluss des Druckes auf den F. von Sn und Bi (Tammann) 411. — Stanniverbb. (Belucci und Parravano) 1532. — Konstitution der Stannate (Bellucci u. Parravano) 1636.

Molybdän.

Molybdäncarbid MoC (Moissan u. Hoffmann) 297. 1022. 1374. — Komplexverbb. der Molybdän- u. Wolframsäure mit organ. SS. (Grossmann u. Krämer) 879.

Wolfram.

Einw. des Zinks auf wolframsaures Na (Hallopeau) 689. — Atomgewicht von Wolfram (Smith u. Exner) 761. 762. 1281.

Titan.

Titan- u. Sn-Verbb. (Emich) 1199.

Vanadin.

Konst. der Fluorvanadinverbb. (Melikoff u. Kasanetzky) 1374. — Darst. von V aus Bleivanadat (Herrenschmidt) 1533.

Niob.

Metallsäuren (Hall) 1693.

Gold.

F. des Goldes (Berthelot) 91. — Löslichkeit von Au in oxydierenden Mitteln (Lenher) 180.

Platin.

Einw. von HCl auf Pt und Au im Licht (Berthelot) 91. 1637. — Ammoniakal. Pt-Verbb. (Euler) 297. — Darst. von Kaliumplatinchlorür (Klason) 411. — Oxyde des Platins (Wöhler) 689. — H_2O_2-Katalyse durch kolloidale Platinlsgg. (Liebermann) 880. — Katalytische Wrkg. des kolloidalen Pt auf H_2O_2 (Liebermann u. v. Genersich) 881. — Guajakrk. des kolloidalen Pt (Liebermann) 882. — Analyse des von Margules dargestellten Platinsulfats (Stuchlik) 1199. — Einw. von Gasen auf Glas in der Nähe erhitzter Metalle (Beilby) 1374. — O-Entziehung durch Pt (Goldstein) 1637.

Ruthenium.

Ruthenium u. dessen Chloride u. Bromide (Howe) 91. 978. — Darst. und Eigenschaften eines Rutheniumsilicids (Moissan u. Manchot) 98.

Legierungen.

Eigenschaft der Sn-Al-Legierungen (Pécheux) 98. — Al-Sn-Legierungen (Shepherd) 181. — Leichte Al-Legierungen (Richards) 297. — Magnetische Susceptibilität der Legierungen von Bi u. Sn (Laws) 411. — Legierungen von Al mit Bi u. Mg (Pécheux) 411; mit Mg u. Sb (Pécheux) 412. — Dichte von Au-Cu- u. Au-Ag-Legierungen (Hoitsema) 880. — Zn-Mg-Legierungen (Boudouard) 882. — Pb-Sn-Legierungen (Sackur) 1022. 1106. — Struktur der Al-Legierungen (Campbell) 1696; der ternären Legierungen von Sn u. Sb (Campbell) 1696.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organ. Verbb. (v. Braun) 181. — Analogie zwischen den organ. O- u. N-Verbb. (Tschelinzew) 181. — Jodzahl ungesätt. organ. Verbb. (Ingle) 504. — Pyrogene Rkk. u. Dissociationsvorgänge (Löb) 762. — Kalorimetrische Beetst. (Lemoult) 1533. — Aktuelle Probleme der organ. Chemie (Noyes) 1590. — Verwendung der Pyridinmethode bei Acylierungen (Auwers) 1591. — Acylierungen (Auwers u. Bondy) 1592. — Acylierung von Verbb. mit gemischten Funktionen (Auwers u. Sonnenstuhl) 1596. — Organ. Chemie (Werner u. Pfeiffer) 1697.

Kristallographie.

Kristalldiagnose der Kobaltverbb. mit komplexen Ionen (Jaeger) 1022. — Kristallograph. Unters. organ. Verbb. (Boeris) 1697; von organ. Halogenverbb. (Gossner) 1697.

I. Aliphatische Verbindungen.

Basische Eigenschaften des O. Additionsverbb. der Halogenwasserstoffsäuren mit organ. Verbb. u. die höheren Valenzen des O (Archibald) 300. 585. — Konfiguration der stereoisomeren Maleïn- u. Fumarsäure u. der korrespond. Acetylenverbb. (Bruni) 412.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Ultrarotes Absorptionsspektrum einiger organ. Fll. (Iklé) 15. — Methylfluorid (Collie) 1281. — Zers. von Chloralhydrat durch NaOH (Werner) 1597.

Langsame Verbrennung von Äthan (Bone u. Stockings) 16. 301. — Lsgg. von Chlf. in W. etc. (Moore u. Roaf) 182. — Elektrolyt. Darst. von Chlf. aus Aceton (Teeple) 182. — Einw. von Ozon auf Äthan (Bone u. Drugman) 183; von Isopropyljodid auf Mg (Tschelinzew) 183. — Stereochemie der Kohlenstoffverbb., speziell der ungesätt. Systeme (Pfeiffer) 298. — Thermischer Zerfall der Dichloräthane (Bilts u. Küppers) 301. — Elektrolyt. Darst. von Bromoform (Müller u. Loebe) 301. — Einw. von wss. A. und Äthylchlorid auf den Kp. des Chlf. (Wade u. Finnemore) 413. 691. — 1,5-Dibrompentan (v. Braun) 1238. — Chem. Dynamik der Rkk. zwischen Na-Thiosulfaten u. organ. Halogenverbb. (Slator) 1374. — Zers. von Jodoform unter der Einw. von O u. von Lichtstrahlen (Van Aubel) 1376. — Einw. von H_2SO_4 auf Paraffin (Istrati u. Michailescou) 1447.

1,3-Pentadiën (Wosnesenski) 183. — Addition der Halogenwasserstoffsäuren an

Äthylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer u. wss. Lsg. (Ipatjew u. Deehanoff) 691. — Einw. von Stickstoffperoxyd auf Diallyl (Sidorenko) 1024.
Darst. der Carbide u. Acetylenverbb. durch Einw. von Acetylengas auf die Alkali- u. Erdalkalihydrüre (Moissan) 16. — Einw. einer Spur W. auf die Zers. der Alkalihydrüre durch Acetylen (Moissan) 302. — Jodacetylen (Peratoner u. Spallino) 413. — Einw. von Acetylen auf Phenylmagnesiumbromid (Oddo) 948. — Na-Derivv. des Acetylens (Skosarewski) 1024. — Darst. von Acetylentetrachlorid (Consortium f. elektrochem. Industrie, G. m. b. H.) 1177*. — Darst. des Acetylensilbers (Küspert) 1199. — Spaltung des Dijodacetylens (Schenck u. Kitzendorff) 1281.

Alkohole.

Alkoholate (Brühl) 16. — Darst. von Alkoholen durch Reduktion von Säureamiden (Scheuble u. Loebl) 1697.
Methylacetolat (Kling) 188. — Acetolmethyläther (Henry) 302. — Rkk. der Chlormethylalkyläther (Litterscheid und Thimme) 948. — Einfl. des W. auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung (Lobry de Bruyn u. Steger) 1113. — Leitfähigkeitsbestst. an Lsgg. von Na in absol. u. mit W. verd. Alkoholen u. in Gemischen von 2 Alkoholen (Tymstra) 1114. — Ionenwanderung im Methylalkohol als Lösungsmittel (Dempwolff) 1376.
Aminoäthyläther (Knorr) 1321. — Synthetische Darst. des Dimethylaminoäthyläthers (Knorr) 1321.
Umwandlung von Isopropylalkohol in Isopropyläther durch H_2SO_4 (Southerden) 18.
Synthetischer Isoamylalkohol u. der Amylalkohol des Handels (Locquin) 18. — B. von Dimethylisopropylcarbinol bei der Hydrierung von Aceton (Denigès) 413. — Entstehung der im Fuselöl vorhandenen höheren Fettsäuren u. Alkohole (Bau) 640.
Umwandlung der Amide in die entsprechenden primären Alkohole (Guareschi) 888.
Einw. von Organomagnesiumverbb. auf ihre Carboxylverbb. Synthese der tertiären Alkohole (Grignard) 303.
Überführung gesättigter Monocarbonsäuren in die betreffenden primären Alkohole (Bouveault u. Blanc) 183. 184. 303.
Cholesterin (Windaus) 184; (Diels u. Abderhalden) 1534; (Windaus und Stein) 1698. — Dem Cholesterin nahestehende Stoffe aus dem Break von Borneo (Sack u. Tollens) 1655.
Allylmethylisobutylcarbinol (Marko) 185.
Einw. von Magnesiummethyljodid auf Mesityloxyd u. Phoron (Fellenberg) 1376.
Dissociationsvorgänge in der Glykolglycerinreihe (Nef) 1199. 1282; s. auch unter Ketone S. XVII.
Oxoktenol (Prileshajew) 1025. — Kondensierende Wrkg. des Magnesiumäthyljodids (Franke u. Kohn) 1106.
Einw. von H_2SO_4 auf einige Glycerine (Wagner, Lwow u. Bening) 185. — Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin (Flaecher) 508. — Glycerophosphate des Chinins (Carré) 543.
Natürlich vorkommende u. synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride (Kreis u. Hafner) 413.
Darst. von Bromlecithin (Anilinfabrikation) 1526*. — Lecithin (Willstätter u. Lüdecke) 1535.
Anhydrid des Dulcits (Carré) 1536.

Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen der Alkyle und Säuren.

Propantrisulfosäure (Schober) 944. — Einw. von Dimethylsulfat auf Natriumhydrosulfit (Binz) 1376; von NH_3 u. Äthylamin auf die Ester der Sulfonsäuren (Autenrieth u. Bernheim) 1563.
Feste Lsgg. u. Isomorphismus (Bruni u. Trovanelli) 944. 1699. — Ist α-Thiomilchsäure ein unmittelbares Spaltungsprod. der Proteïnstoffe? (Mörner) 979. — B. von Komplexsalzen bei Thiosäuren (Rosenheim u. Davidsohn) 1107. — Geschwefelte Anilide der Oxalsäure u. ihre Umwandlungsprodd. (Reissert) 1448.
Darst. von Alkylsulfinsäuren (Rosenheim u. Singer) 186.
Alkylderivv. des S, Se u. Te (Scott) 414,

Stickstoffverbindungen der Alkyle.

Unterscheidung primärer, sekundärer u. tertiärer Amine (Sudborough u. Hibbert) 415. — Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl (Marckwald) 508. — Verbb. von Chromichlorid mit Ammoniaken (Lang u. Carson) 823. — Fluorhaltige Alkylamine (Swarts) 944. 1377. — Kohlenstoffstickstoffsystem $>C:N.$ mit doppelter Bindung (Henry) 945.

P-, As-, Sb- etc. Verbindungen der Alkyle und metallorganische Verbb.

Derivv. der fünfbasischen Phosphorsäure (Lemoult) 763. — Einw. von Organomagnesiumlsgg. auf die Halogenderivv. von P, As u. Sb (Auger u. Billy) 1451. — B. organischer P-Derivv. (Auger) 1536. — Einw. von tri- u. pentavalenten

Nichtmetallhalogeniden auf die Halogenalkylverbb. (Auger) 1597.
Basische Eigenschaften der Kakodylsäure u. des Harnstoffs (v. Zawidzki) 186. — Methylarsenik (Auger) 415. — Kakodylsäure (Hantzsch) 416. — Thermochemie u. Acidimetrie der Monomethylarsinsäure (Atstruc u. Band) 640. — Dimethylpyroarsinsäure (Band) 764. — Amphoterer Charakter der Kakodylsäure (Johnston) 1451. — Theorie der amphoteren Elektrolyte (Bredig) 1598.
Alkylverbb. des Thalliums (Meyer u. Bertheim) 19. — Darst. u. Eigenschaften der Acetylenverbb. $C_2Cs_2 \cdot C_2H_2$, $C_2Rb_2 \cdot C_2H_2$ u. der Carbide von Cs u. Rb (Moissan) 19. — Konstitution der Platinbasen (Klason) 187.

Aldehyde.

Synthese der Aldehyde (Bodroux) 21.
Einw. von H_2S auf Formaldehyd- u. Acetaldehydlsgg. (Drugman u. Stockings) 21. — Neue Polymere des Formaldehyds (Seyewetz u. Gibello) 21. — Normales V. von Formaldehyd in den Verbrennungsprodd. u. im Rauch (Trillat) 303. — Neue Klasse von Äthern (Descudé) 416. — Einw. von PCl_5 auf Methanal (Descudé) 509. — Verhalten des Formaldehyds gegenüber verschied. Lösungsmitteln (Körber) 585. — Einw. v. HCl auf wss. Formaldehydlsg. u. Trioxymethylen (Litterscheid u. Thimme) 945. — Einw. von Formaldehyd auf anorgan. Verbb. (Vanino u. Seemann) 1205.
Einw. von Br auf Acetaldehyd in wss. Lsg. (Bugarszky) 22.
Einw. von Wärme auf Oxystearinsäure (Le Sueur) 304. 509; von Acetamid auf Aldehyde u. von Formamid auf Acetophenon (Reich) 1598; von Säureamiden auf Aldehyde (Reich) 1598. — Aldol des synthetischen Isopropylacetaldehyds (Rainer) 1599. — Kondensation von Formisobutyraldol u. Acetaldehyd (Weis) 1599.
Acetylenaldehyde, Darst. u. Einw. von Hydroxylamin (Moureu u. Delange) 187.

Ketone.

Darst. u. Reinigung von Aceton (Marshall) 416. — Wiedergewinnung von Aceton aus einem Gemisch mit Luft (Robertson u. Rintoul) 1012. — Acetol (Nef) 1199; s. auch unter Alkohole S. XVI.
Isomerisation (Delacre) 1377.
Einw. von KCN auf Mesityloxyd (Lapworth) 1108.
α-Diketonmonoxime $R \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot R'$ (Bouveault u. Locquin) 1700. — α-Diketonmono- u. -dioxime (Locquin) 1700.

α-Diketone (Bouveault u. Locquin) 1701; (Locquin) 1701.
Ultraviolette Absorptionsspektra von Acetylaceton u. Acetessigester (Baly u. Desch) 417. 691. — Acetylacetonate (Biltz u. Clinch) 418. — Acetylacetondioxim aus Sorbinsäure (Feist) 1026.
Aminoketone (Kolshorn) 418.
Semicarbazone von Isonitrosoketonen u. von Acyldinitrokohlenwasserstoffen (Ponzio) 304.

Säuren.

Esterifizierungsmethode für organ. SS. (Werner u. Seybold) 1452. — Esterifizierung von Carbonsäuren mit Dimethylsulfat (Meyer) 1599. — siehe auch v. Liebig S. XXIII.
Charakterisierung der Fettsäuren (Locquin) 93.
Einw. von CO_2 auf die Metallammoniumverbb. (Rengade) 22. — Cuprosalze (Joannis) 305. — Zus. des Homologen des Schweinfurter Grüns (Viard) 691. 1701.
Darst. von Acetylchlorid (Wohl) 69*. — Chlorierte Acetonitrile (Tröger u. Lüning) 510. — Hydroxamsäuren (Francesconi u. Bastianini) 511. — Darst. der Nitroessigester (Bouveault u. Wahl) 640. — Katalyse von Äthylacetat durch HNO_3 bei Ggw. von Alkalinitraten (Lundén) 692. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Anhydride u. B. organ. SS., Peroxyden u. Persäuren (Clover u. Houghton) 764. — Kristallisierte Verb. von Bleiacetat u. Bleithiosulfat (Lemoult) 883. — Elektrolyse des Kaliumacetats (Foerster u. Piguet) 1205; (Hofer u. Moest) 1453.
Gemischte organ.-anorgan. Anhydride (Francesconi u. Cialdea) 511.
Darst. von organ. SS., besonders Fettsäuren aus Rohnaphta (Zelinsky) 70*. — Hydrolyse von Äthylbutyrat durch Lipase (Kastle, Johnston u. Elvove) 187. — Kondensation des Glykolbromacetins mit den Acetessigestern u. Acetondicarbonsäureestern (Haller u. March) 586. — Synthese der Nitroester (Ulpiani) 1600.
Elaïomargarinsäure (Kitt) 949.
Kohlenstoffdoppelbindung. Addition von Brom (Bauer) 1287.
Isomerie der α- u. β-Crotonsäuren (Morrell u. Hanson) 1206.
Vinyldimethylessigsäure (Blaise u. Courtot) 692. — Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten SS. (Fichter u. Pfister) 883.
2,3-Ölsäure (Ponzio) 693.
Isoerukasäure (Ponzio) 693.
Derivv. des Glykolsäurenitrils (Henry) 1377. — Anilide u. Phenetide der Acetyl-

glykolsäure u. Acetylsalicylsäure (Anschütz u. Bertram) 1605.
Zerlegung der Gärungsmilchsäure in ihre optisch aktiven Komponenten (Jungfleisch) 586. — l- u. d-Milchsäure (Jungfleisch) 641. — Antimondoppellaktate (Moritz) 823. — Laktonsäuren, Laktone u. ungesättigte SS. (Fittig) 884. — Acetylgärungsmilchsäure (Anschütz u. Bertram) 1605.
Zers. der Oxalate durch Wärme (Scott) 420. — Wss. Lagg. des Magnesiumoxalats (Kohlrausch u. Mylius) 890. — Elektrolytische Reduktion von Carbonsäuren u. Carbonsäureestern in schwefelsaurer Lsg. (Tafel u. Friedrichs) 1108. — Kinetik der Permanganat-Oxalsäurerk. (Skrabal) 1601. — Verh. von $Cr(OH)_3$ gegen Oxalsäure etc. (Werner) 1701.
Verh. des Dicyans zu Methylenverbb. (Traube) 188. — Einw. der salpetrigen S. auf die Amide der Malonsäure und ihrer Homologen (Ratz) 1109.
Prodd. der Zers. der Brombernsteinsäure u. ihrer Salze in wss. Lsg. (Müller u. Suckert) 421. — Additive Verbb. von wasserfreiem $MgBr_2$ mit organ. O- u. N-Verbb. (Sudborough, Hibbert u. Beard) 421. — Einw. von Pyridin, Chinolin u. Chinaldin auf Brombernsteinsäure (Dubreuil) 694; von Pyridin, Chinolin u. Chinaldin auf Dibrombernsteinsäure (Dubreuil) 694; von Brenztraubensäure u. Brenzweinsäure auf Aminophenole (Giuffrida u. Chimienti) 1453.
Synthese des Pentamethylenglykols der Pimelinsäure u. ihres Nitrils (Hamonet) 587. — Darst. der normalen Pimelinsäure (v. Braun) 1407.
Elektrolyse der Glutarsäure (Vanzetti) 823.
Synthese der α-α_1-Dimethyladipinsäure (Blanc) 587.
Hämatin. Derivv. der Methylpropylmaleïnsäure u. Hämopyrrol (Küster u. Haas) 305. — Oxydation des Pyrrols zu Maleïnimid (Plancher u. Cattadori) 805.
Äthyläpfelsäure (Fichter u. Goldhaber) 806.
β-Isoäpfelsäure (Coops) 641.
Einw. der Halogene auf Natriumcarboxyglutarsäureester (Silberrad u. Easterfield) 22. — Einw. von Bromcarboxyglutarsäureäthylester auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester. B. von Carboxyglutakonsäureäthylester (Silberrad u. Easterfield) 808. 512.
Darst. der racemisch-inaktiven, sowie der konfigurationsinaktiven 2,5-Dioxyadipinsäure (Rosenlew) 23.
Penten- u. Hexensäuren (Fichter u. Pfister) 23.
Mesoxalsäureesterphenylhydrazon u. Derivate (Bülow u. Ganghofer) 1702.
Aconitanhydridsäure (Anschütz u. Bertram) 1604.
Vergleich der Drehungswerte von Weinsäuremethyl-, -äthyl- u. -propylester bei verschiedenen Temperaturen (Patterson) 24. 512. — Kristallinisches Chromotartrat (Bangé) 25. 512. — Optische Aktivität von Tartraten in wss. Lsg. (Patterson) 309. 1206. — Beziehung zwischen Lösungsvolumen u. Drehung der Dialkyl- u. Kaliumalkyltartrate in wss. Lsg. 421. 1206. — Spaltung der racemischen Weinsäure durch Aspergillus niger (Condelli) 824.
Oxydationsprodd. des Parasaccharins (Kiliani u. Loeffler) 1454.
Glyoxylsäure (Meyer) 1378. — Geschichte der Glyoxylsäure (Debus) 1705.
Veränderungen der Brenztraubensäuresalze (de Jong) 192. — Einw. von HCl auf Brenztraubensäure (de Jong) 193; von Wasserstoffsuperoxyd auf α-Ketonsäuren u. 1,2-Diketone (Holleman) 194; von HNO_2 auf α-substituierte β-Ketonester (Bouveault u. Locquin) 1378. — Darst. α-substituierter β-Ketonsäuren u. Monoketone d. Fettreihe (Bouveault u. Locquin) 1706; der α-Ketonsäureester u. α-Ketonsäuren aus den α-Oximinoestern (Bouveault u. Locquin) 1706. — α-Ketonsäuren u. α-Ketonsäureester oder Homobrenztraubensäureester (Locquin) 1706.
Azine von β-Ketonsäureestern (Wolff) 641. — Acetylierung des Cyanessigesters (Dieckmann u. Breest) 1220. — Claisensche Umlagerung der O-Acylderivv. des Acetessigesters in isomere C-Acylderivv. (Dieckmann u. Stein) 1221. — Konstitution des Acetessigesters (Knorr) 1288. — Dilatrometrische Messungen über tautomere Substanzen (Giolitti) 1455. — Best. der Dissoziationswärme von Isonitrososäuren (Pseudosäuren) durch die Leitfähigkeit (Muller u. Bauer) 1455.
Darst. der substituierten Acylessigester (Bouveault u. Locquin) 25. — Homologe der Butyryl- und Isovalerylessigester (Locquin) 25; der Caproyl u. Isocaproylessigester (Locquin) 26. — Darst. α-monosubstituierter Acetessigester (Locquin) 809.
V. einer Lävulinsäure bildenden Atomgruppe in Nukleïnsäuren (Inouye) 587. — Acetondipropionsäure (v. Pechmann u. Sidgwick) 1606.
Prod. der spontanen Umwandlung des Oxalessigesters (Simon) 422.
Nitrobenzylierte Acetondicarbonsäureester (Fichter u. Wortsmann) 26. — Einw. von HNO_2 auf Acetondicarbonsäureester (Ulpiani u. Bernardini) 1536.
Die NH_2-Rk. von Hantzsch in ihrer Anwendung auf die Enolformen des Di-

acetbernsteinsäureesters (Knorr u. Hörlein) 1288.
Symm. Ketopentadiëndicarbonsäureester (Straus) 1040.
Einw. von Jod auf Dehydracetsäure in Pyridinlsg. (Ortoleva u. Vassallo) 194. — Dehydracetsäure (Dieckmann und Breest) 1220.
Acetondioxalester (Desmotropie u. Farbstoffnatur) (Willstätter u. Pummerer) 1537.
F. des Glucuronsäuresemicarbazons (Giemsa) 422.
Darst. der α,β-Diketonester (Bouveault u. Wahl) 27. — Rkk. der α,β-Diketobuttersäureester. Einw. des Phenylhydrazins (Bouveault u. Wahl) 588.
Gemischte Phosphorsäuren, welche sich von der hypophosphorigen S. ableiten (Marie) 422. — Keton- u. Aldehydderivv. der Phosphorsäure (Marie) 1708.

Aminosäuren.

Diazofettsäuren (Angeli) 27. — Theorie der Umwandlung α-substituierter β-Ketonester in Oximinoester (Bouveault u. Locquin) 1378. — α-Oximinosäuren u. -ester oder Oxime der Homobrenztraubensäuren u. deren Ester (Locquin) 1457. — Einw. von HNO_2-Derivv. auf α-substituierte β-Ketonester. Darst. der α-Oximinosäuren u. -ester (Bouveault u. Locquin) 1378. — Alkylierte Aminoacetonitrile (Knoevenagel u. Mercklin) 1724.
Einw. von N_2O_3 u. N_2O_4 auf die Nitrosoessigester (Bouveault u. Wahl) 195. — Isonitrosoessigester (Bouveault u. Wahl) 195. — Cu- u. Ni-Salze einiger Aminosäuren (Bruni u. Fornara) 824. — Neutralisationswärme von Pseudosäuren (Isonitrososäuren (Muller u. Bauer) 1456.
Darst. von Betain aus den Abfalllaugen von der Melasseentzuckerung mittels Strontian (Andrlík) 309. — Betainperjodid u. Best. des Betains (Stanĕk) 950.
Darst. kristallisierter Taurocholsäure (Hammarsten) 1661.
Einw. von Senfölen u. Isocyanaten auf Hydrazosäuren (Bailey) 1026. — Derivv. von Aminosäuren (Siegfried) 1607.
α-Acetylaminoisobutyronitril u. Derivv. (Hellsing) 196.
Konstitution des Histidins (Pauly) 1289.
Verwandlung der Sorbinsäure in Aminosäuren (Fischer u. Schlotterbeck) 428. — Isoleucin, ein optisch aktiver Nichtzucker (Ehrlich) 515. — Hydrierung der α-Oximinoester, Synthese der Homologen des Glykokolls u. ihrer Ester (Bouveault u. Locquin) 1709. — Synthese des r-Leucins (Bouveault u. Locquin) 1710.
Spaltungsprodd. des Cystins (Mörner) 979. D. des Asparagins (Piutti) 825. 1379.
Synthese von Polypeptiden (Fischer) 424. 1206. — Spaltung einiger Dipeptide durch Pankreasferment (Fischer u. Bergell) 1210. — siehe auch unter Aminosäuren S. XXIV.

Kohlehydrate.

Kinetik der Zuckerinversion (Mellor u. Bradshaw) 197. — Einw. von Benzylphenylhydrazin auf Zucker (Ofner) 588. — F. einiger Zuckergemische (Gillot) 890. — Zuckerarten des kons. Malzextrakts (Ling u. Rendle) 1111. — Einw. von H_2O_2 auf Kohlehydrate bei Ggw. von Eisensulfat (Morrell u. Bellars) 1210; von Methylphenylhydrazin auf Zucker (Ofner) 1210; von Bakterien auf Zuckerarten (Segin) 1290. — Zus. zweier Rohzucker (Bourquelot) 1379. — Semicarbazone der reduzierenden Zucker (Maquenne u. Goodwin) 1492. — Paarung von Säurehydraziden mit Zuckerarten (Kahl) 1498. — Hydrolysenprodd. der Zuckerrohrfaser (Browne jr.) 1607. — Hydrolyse isomerer Glucoside u. Galaktoside durch SS. u. Enzyme (Armstrong) 1608. — Best. der Kpp. reiner u. unreiner Zuckerlsgg. (Claasen) 1710. — Trennung u. Isolierung reduzierender Zuckerarten mittels aromat. Hydrazine (Votoček u. Vondráček) 1711. — Gegenseitige Verdrängung der Hydrazinreste in Hydrazonen u. Osazonen (Votoček u. Vondráček) 1711.
Antipoden. Isomerie der Rhodeose u. Fucose (Votoček) 1712.
Mannamin (Roux) 28.
Mutarotation von Glucose u. Galaktose (Lowry) 28. — Stereoisomere Glucosen u. Hydrolyse von Glucoseacetaten (Armstrong u. Arup) 427. 825. — Stereoisomere Tetramethylmethylglucoside u. Tetramethylglucose (Purdie u. Irvine) 891.
Alkylierung von Galaktose (Irvine u. Cameron) 892.
Sorbosebakterium (Bertrand) 1291.
Hydrolyse des Rohrzuckers durch d- und l-Kampfer-β-sulfosäure (Caldwell) 1609. — Inversion der Saccharose in Sirupen saurer Säfte (Quériault) 1712.
Enzymwrkg. Geschwindigkeit u. Einfluſs der durch sucroclastische Enzyme veranlaſsten Rkk. mit Beziehung auf das Massenwirkungsgesetz (Armstrong) 512. 513. — Sucroclastische Wrkg. der SS. im Vergleich mit der der Enzyme (Armstrong u. Caldwell) 514. 1609. — Enzymwirkung in Beziehung auf die elektrolytische Dissociationshypothese u. die Erscheinungen der Lebenstätigkeit (Arm-

strong) 515. — Hydratisierung von Milchzucker in Lsg. (Hudson) 1291.
Zellose (Maquenne u. Goodwin) 644.
Rkk. der Maltase etc. (Philoche) 428. — Isomaltose (Ost) 1712.
Lintners lösliche Stärke u. Best. der diastatischen Kraft (Ford) 645. — Amylase (Effront) 767. — Hydrolyse von Stärke durch Diastase (Ford) 825. — Die letzten Abbauprodd. der Stärke bei der Hydrolyse mit Oxalsäure, unter besonderer Berücksichtigung der Dierfsenschen (Lintnerschen) „Isomaltose" (Grüters) 825. — Einw. von Fettsäuren auf Stärke (Kldiaschwili) 1029.
Inulin (Dean) 767.
Reines Glykogen (Gatin-Gružewska) 249. — Molekulargewicht des Glykogens (Gatin-Gružewska) 310. — Wanderung des Glykogens unter dem Einfluſs des elektr. Stromes (Gatin-Gružewska) 310.
Die im rechtsdrehenden Koniferenhonig vorkommenden Dextrine (Hilger) 694.
Konstitution der Zellulose (Cross u. Bevan) 197; (Green) 980. — Darst. eines alkohollöslichen Acetylderivats der Zellulose (Farbenfabriken) 625*. — Zers. der Nitrozellulose (Ssaposchnikow u. Borissow) 1030.
Hydrozellulose (Cross u. Bevan) 310.

Derivate der Kohlensäure.

Konst. des Nickelcarbonyls (Jones) 1111.
Molekulare Umlagerung von Aminophenylalkylcarbonaten (Stieglitz u. Upson) 94. — Kryoskopische Unterss. über Gaslsgg. in Fll. (Garelli u. Falciola) 646. — Elektrolytische Reduktion der Kohlensäure (Coehn und Jahn) 695. — Molekulare Umlagerung von Aminophenylalkylkohlensäureestern (Upson) 695.
Ester der Stickstofftricarbonsäure (Diels u. Nawiasky) 1494.
Einw. von Hypochloriten auf CS_2 (Ritsema) 1495.
Einw. von Diäthylchlorformamid auf Alkohole u. Phenole (Lumière A. u. L. u. Perrin) 198. — Pikrylderivv. von Urethanen u. Thiourethanen (Crocker u. Lowe) 310.
Physikalisch-chem. Unterss. in der Amidgruppe (Fawsitt) 428.
Dibromäthylcarbylamin (Guillemard) 28. — Sauerstoffäther des Harnstoffs (Bruce) 29. — Zers. der Alkylharnstoffe (Fawsitt) 198. — Innere Reibung von Lsgg. (Rudorf) 515.
Anlagerung von Alkylisocyanaten u. Senfölen an primäre Hydrazine (Busch, Opfermann u. Walther) 311.
Triaminoguanidin (Stollé) 1379. — Physiologisch wichtige Substanzen (Schenck) 1610.
Isokreatinin u. dessen Identität mit Kreatinin (Poulsson) 30. — Isokreatinin (Korndörfer) 516; (Schmidt) 646.
Elektrolyse der Cyanide (Brochet u. Petit) 315. — Elektrolytische Auflsg. von Pt (Brochet u. Petit) 315. — Elektrolytische B. komplexer Cyanide (Brochet u. Petit) 316. — Gewinnung von Cyanverbb. aus Cyan u. Ammoniak enthaltenden Gasen (Feld) 381*. — Cyan, Löslichkeit und Polymerisation. Rk. mit KCN. Thermochemische Studien (Berthelot) 428. 589. 1211. — Darst. von Blausäure, bezw. Cyaniden aus Ferrocyaniden (Grofsmanns Cyanide Patents Synd. lim.) 574*. 1629*. — Langsame Oxydation des Cyans und der Cyanide durch freien O (Berthelot) 646. 1211. — Rk. des Ferrocyankaliums (Gutbier) 892. — Ferrocyanide des Kadmiums u. Zinks (Miller u. Falk) 980. — Darst. von Natriumferrocyanid aus einer Calciumferrocyanidlsg. (Administration der Minen von Buchsweiler) 1525*. — Doppelcyanide des Hg (Grossmann und von der Forst) 1610.
Elektrolytische Darst. von Kaliumcyanat (Paternò u. Pannain) 982. — Oxydation von Sulfocyansäure u. ihrer Salze durch H_2O_2 (Kastle und Smith) 1496. — Bromierung von Silbercyanat (Dean) 1610.
Konstitution der sogen. Dithiocyansäure und Persulfocyansäure (Hantzsch und Wolvekamp) 31. — Einw. des Natriumnitroprussids auf Alkalien, Carbonate, Dicarbonate u. NH_3 (Reichard) 82.
Darst. von Cyanacetylcyanamid (Farbenfabriken) 69*.

Harnsäure und Derivate.

Konstitution des β-Methylallantoins (Siemonsen) 892.
c-Dialkylbarbitursäuren und Ureïde der Dialkylessigsäuren (Fischer u. Dilthey) 1380. 1713.
Uramil (Piloty u. Finckh) 826.
Konstitution der Purpursäure und des Murexids (Slimmer u. Stieglitz) 816; (Möhlau) 829. — Konstitution des Murexids u. einiger ihm nahestehender Harnsäurederivate (Piloty u. Finckh) 768.
Einw. von Jodsäure auf Harnsäure (Archetti) 318. — Oxydation der Harnsäure in alkal. Lsg. (Behrend) 896.
Purinbasen der Heringslake (Isaac) 647.
2-Phenylhypoxanthin und 2-Phenyladenin (Traube und Herrmann) 198. — Darst. von 8 Xanthincarbonsäuren (Boehringer & Söhne) 625*. — Darst. von Diäthylxanthin (Scarlat) 1497.
Darst. von 7¹,8-Dichlorkoffeïn (Boehringer & Söhne) 626*.

II. Carbocyklische Verbindungen.

Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta- und Oktomethylen.

Diamylin des Pentandiols. 1,5-Dibrom- u. -dijodpentan (Hamonet) 429.
Anormale Salzbildung bei den Trialkyltrimethylentriaminen (Einhorn u. Prettner) 898.

Einkernige aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Substitution im Benzolkern (Blanksma) 199. — Fluorescenz u. Ringsystem des Benzols (Kauffmann und Beisswenger) 516; (Kauffmann) 1211. — Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch-aktiver Substanzen (Mohr) 517. 1212.

Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate.

Zers. von Bzl. bei hohen Temperaturen (Mc Kee) 199. — Nitroprodd. der isomeren Dichlorbenzole (Hartley u. Cohen) 318. 518. — Darst. von Bzl. und seinen Homologen aus russischer Naphta (Ogloblin) 830. — Ozobenzol (Harries u. Weiss) 1111. — Geschwindigkeit der Substitution eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitrohalogenderivv. des Benzols (Lulofs) 1113.
Chlorierung der Trichlortoluene in Ggw. des Al-Hg-Paares (Cohen u. Dakin) 1292.
Butylbenzole (Boedker) 1112.

N-haltige Derivate der KW-stoffe: Nitro-, Nitroso-, Amino-, Azo- und Hydrazinverbindungen.

Nitrierung des Tolyl-p-nitromethans (Konowaloff u. Sentschikorski) 199. — Einw. von verd. HNO_3 auf Halogenverbb. (Konowaloff) 200. — Feste Lagg. zwischen Nitro- u. Nitrosoderivv. (Bruni u. Callegari) 319. 1882. — Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre (Goldschmidt u. Ingebrechtsen) 429. — Gefrierpunkt des Nitrobenzols (Hansen) 430. — Einw. von Magnesiumäthyljodid auf Nitrobenzol (Oddo) 1113. — Bedeutung des Kathodenmaterials für die Reduktion des m- u. p-Nitrotoluols (Löb u. Schmitt) 1212. — Reduzierende Einw. von Mg-Amalgam auf aromatische Nitroverbb. (Evans u. Fry) 1383. — Mg-Amalgam als Reduktionsmittel (Evans u. Fetsch) 1388.
Chlordinitrotoluol $C_6H_2CH_3{}^1Cl^2NO_2{}^4NO_2{}^5$ u. ein neues Chlortrinitrotoluol (Reverdin, Dresel u. Delétra) 33. 95. — Substitution der Halogene in Nitrohalogenkörpern (Blanksma) 200. — Derivv. des Trichlortrinitrobenzols (Jackson u. Smith) 950. — Einfl. des W. auf die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl (Lobry de Bruyn u. Steger) 1113. — Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o- und p-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl (Steger) 1113. — Derivv. des 1,3,5-Trijod-2,4-dinitrobenzol (Jackson u. Langmaid) 1384. — Nitrierung des o-Dichlorbenzols (Nietzki und Konwaldt) 1611.
ω-Cyandimethylanilin (Warunis u. Sachs) 518. — Verh. von magnesiumorganischen Verbb. zu Benzylidenanilin (Busch) 519. — Gewinnung von Salzen n-dialkylierter Aminomethansulfosäuren (Knoevenagel) 575*.
B. der Chloraniline (Boedtker) 95. — Einw. von PCl_5 in der Siedehitze auf einige cyklische Amine; Reduktion des PCl_5 unter B. von P (Lémoult) 96. — Einw. von Anilindampf auf eine Lsg. von Aluminiumchlorat (Dobroserdow) 201. — Jodverbb. aus m-Nitranilin (Brenans) 319. 590. 1114. — Absorptionsspektrum von p-Nitrosodimethylanilin (Hartley) 480. 704. — Einw. von Br auf die halogenwasserstoffsauren Salze der aromatischen Amine (Fries) 431. — Jodoso-, Jodo- u. Jodiniumverbb. des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzols (Willgerodt u. Brandt) 589. — Isomeriefrage in der Reihe der asymmetrischen Tolylammoniumsalze (Wedekind u. Oberheide) 590. 1611. — Einw. von Dichloressigsäure auf Anilin u. die Toluidine (Heller) 698. — ω-Cyandimethylanilin (Bucherer) 702. — Einw. der Säurechloride auf tertiäre, einen aromat. Kern enthaltende Basen (Auger) 703. — Sogen. L-Rk. (Paul) 703. — Latente Verdampfungswärme des Anilins (Lougouinine) 900. — Äthylbenzylanilin (Schultz, Rohde u. Bosch) 900. — Verbb. mit asymm. N- und C-Atomen (Jones) 952. — Darst. von Glycerinderivv. aromatischer Basen (Cohn u. Friedländer) 1212. — Borsäuresalze organ. Basen (Spiegel) 1611.
Nitroso-m-phenylendiamin (Bertels) 433. — Neue Farbstoffe (Paul) 703. — Oxydationsprodd. des p-Phenylendiamins (Erdmann) 772. 1458.
Isomerie des Dibenzanilids (Freundler) 96. — B. der Anilide (Bodroux) 201.
Aromatische Oxamid- u. Carbamidderivv. (Taussig) 319. — Jodphenylharnstoffe (Doht) 1637.
Caproylthiocarbimid (Dixon) 201. 519. — Cyanbenzolsulfamide primärer Basen (v. Braun) 592. — Unters. u. Darst. von

symmetrischen cyklischen Thioureïden (Pozzi-Escot) 1114.
Iminoäther u. verwandte, den substituierten Oxaminsäuren entsprechende Verbb. (Lander) 320. 880.
B. von Diazoverbb. (Angeli) 321. — Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Diphenylamin (Vignon u. Simonet) 321. — Diazokörper (Hantzsch) 1293. — Substitutionsderivv. des Phenyldiazoaminobenzols (Vignon u. Simonet) 1497.
Diazoniumverbb. (Meunier) 96. — Fettaromatische Diazoaminoverbb. (Triazene) (Wolff u. Lindenhayn) 321.
Derivv. des 2,3-Dimethyl-4-jodazobenzols u. des m-Bromjodbenzols mit mehrwertigem Jod (Willgerodt u. Lewins) 34. — Kuppelungsgrenze des Diazobenzols u. Phenols (Vignon) 96. 822.
Räumliche Konfiguration dreiwertiger N-Verbb. (Jones und Millington) 952. — α,α-Benzylphenylhydrazin (Ofner) 1293.

S-, Se-, P-, As-, Sb- etc. Verbindungen und Phenylmetallverbindungen.

Orthophosphorsäureanilid u. seine Homologen (Lemoult) 647. — Einw. der Phosphorchloride auf aromatische Organomagnesiumverbb. (Sauvage) 1688.

Sulfosäuren, Sulfone, Sulfine.

Anwendung des Pyridins zur Darst. symmetrischer u. asymmetrischer Aminoverbb. (Freundler) 97. — Acylierung bei Ggw. von Pyridin (Freundler) 97. — Stickstoffchloride, welche 2 Halogenatome am N haben (Chattaway) 435. — Sulfophenylchloramide u. Sulfotolylchloramide (Chattaway) 435. 1115. — Einw. magnesiumorganischer Verbb. auf alkylierte Saccharine (Sachs, v. Wolf u. Ludwig) 1030. — Trennung von o- u. p-Toluolsulfamid (Barge u. Givaudan) 1177*. — Darst. der m-Nitro-o-chlorbenzylsulfosäure (Farbwerke) 1557*.

Phenole und Phenoläther.

Spaltung von Phenolestern durch organ. Basen (Auwers) 202. — Bromierung von Phenolverbb. (Hewitt, Kenner u. Silk) 203. 1031. — Dinitrophenyläther von 3-Chlor-4-aminophenol u. von 4-Aminophenol (Reverdin u. Dresel) 204. 1294. — Darst. der Aminophenolsulfosäure (Kalle & Co.) 574*. — Viskosität der Lsgg. von W. u. Phenol (Scarpa) 953. — Einw. von salpetriger S. auf gebromte Phenole (Dahmer) 1115. — Darst. von p-Aminophenol durch elektr. Reduktion von Nitrobenzol (Darmstädter) 1012*; von o-Chlorphenol (Lossen) 1486*. — Tetra- u. Pentachlorphenol (Biltz u. Giese) 1715.
Pikraminsäure (Frébault u. Aloy) 1885.
B. u. Umwandlung von fl. Mischkristallen (de Kock) 204. — Prüfung der Natur fl. Kristalle mittels elektr. Kataphorese (Bredig u. Schukowsky) 1294. — Darst. von Anisoylperoxyd (Vanino u. Uhlfelder) 1500. — Fl. Kristalle (Coehn) 1638. — Reduktion ungesättigter Phenoläther durch Na u. A. (Klages) 1639. — 4-Methoxyphenyläthylcarbinol (Hell und Hofmann) 1642. — Geometrische Isomerie bei Derivaten des Diphenyläthylens (Stoermer u. Simon) 1642.
Nitrierung des symmetrischen Dinitroanisols (Blanksma) 205. — Nitrierung des 1,3,6-Meth- u. Äthoxychlor- u. -bromnitrobenzols (Blanksma) 205. — Phenoläther mit Pseudoallylkette (Behal und Tiffenau) 593.
Einw. von Schwefel auf die Organomagnesiumverbb. der im Kern dihalogenierten aromatischen KW-stoffe (Taboury) 98. — Neues Reduktionsmittel für die Darst. von Thiophenol (Winter) 98. — Autoxydation des Thiophenols (Engler u. Broniatowski) 1295.
Darst. von m-Kresol aus Rohkresol (Chem. Fabrik Ladenburg) 168*. — m-Trinitrokresol (Murmann) 436.
Symm. Trinitroxylenol (Knecht u. Hibbert) 1213; (Knecht) 1644.
Dest. von Guajakol mit PbO (Pschorr u. Silberbach) 206. — 2 Homologe des Brenzkatechins (Delange) 436. — Darst. v. Aminoacetobrenzkatechin (Farbwerke) 1487*.
Merkwürdige Modifikation von Nitrosoresorcinmonoalkyläthern (Henrich) 1539. 1540. — Derivv. des 2-Amino-5-äthoxyphenols (Henrich u. Schierenberg) 1541. — Einw. von HNO_2 auf Resorcinmethyläther (Henrich u. Eisenach) 1542.
Oxydationsprodukt des Aminoorcinmonomethyläthers (Henrich u. Schierenberg) 1565.
Isomere Pyrogalloläther (Herzig u. Pollak) 1117. 1118. — Darst. von Glykolsäuren des Pyrogallols (Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrik.) 1443*. — Einw. von HNO_2 auf Phloroglucintrimethyläther (Mannich) 1386.

Chinone.

Konstitution der sog. Chinonmonosemicarbazone (Borsche) 831.
Konstitution der Phenochinone, Thiophenochinone u. Chinhydrone (Posner) 1295.
Synthesen dialkylierter Dioxychinone durch Ringschluſs (Fichter u. Willmann) 807.
Chinonsulfosäure (Schultz u. Stäble) 86.

Alkohole.

Chemische Lichtwirkungen (Sachs u. Hilpert) 1213.

Darst. von Alkyläthern eines aromat. Alkohols (Farbenfabriken) 1355*.

Molekulare Umlagerungen acylierter Aminooxyverbb. (Auwers) 207. — o-Aminobenzylalkohol u. μ-Methylphenpentoxasol (Auwers) 212.

Aldehyde.

Darst. wasserunl. Aldehyde der aromat. Reihe (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron) 965*. — Synthese arom. Aldehyde (Mundici) 1214.

o-Chlor-m-nitrobenzaldehyd u. Dimethyl-o-aminobenzaldehyd (Cohn u. Blau) 322. — Cyanhydrine als komplexe SS. (Lapworth) 1119. — Darst. von Sulfosäuren des Benzaldehyds aus Toluolsulfosäuren (Chem. Fabr. vorm. Sandoz) 1269*. — Kondensation von Aldehyden mit p-Diketohexamethylen (Stollé u. Möring) 1801. — Nitrosiertes m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon (Minunni) 1387. — Stickstoffverbb. (Alway u. Pinckney) 1498. — Verhalten von N-Alkylaldoximen gegen Benzolsulfochlorid, Phtalylchlorid u. Pikrylchlorid (Beckmann) 1713.

Thermische Studie über Salicylaldehyd (Louguinine) 486. — Umlagerung von O-Acylverbb. in N-Derivv. (Auwers) 1592. — Phenylhydrazone arom. Oxyaldehyde (Auwers u. Bondy) 1593; (Auwers u. Bürger) 1595. — Oxydierende Chlorierung des o- u. p-Oxybenzaldehyds (Biltz) 1714. — Chlorierung des Salicylaldehyds (Biltz u. Stepf) 1717. — m-Chlor-p-oxybenzaldehyd (Biltz) 1718.

Dritte Modifikation bei Aldoximen (Beckmann) 1214.

Kond. des Cyanessigesters mit Dioxyaldehyden (Piccinini) 902. — Darst. von aromat. Dioxyaldehyden (Sommer) 1631*.

Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Piperonal (Mameli) 214. 1567. — Methylpiperonyläther (Mameli) 648. 982.

Ketone.

Darst. von Alkylaminoacetobrenzkatechin (Alkylamino-o-dioxyacetophenon) (Farbwerke) 270*.

Einw. von organ. Basen auf Olefinketone (Rubemann u. Watson) 1215.

Säuren.

Einw. von Selenwasserstoff auf Nitrile (Becker u. Meyer) 520. — Darst. trialkylierter Amidine (v. Braun) 520. — Entalkylierung sekundärer Amine (v. Braun) 648. — Alkylierung der Säureamide (Bühner) 904. — Benzaminosulfosäure (Bühner) 904. — Drehung der isomeren Chlorbrom- u. Jodbenzoesäurementhylester (Cohen u. Raper) 1301. — Elektrolyt. Reduktion aromat. Ester (Mettler) 1387. — Darst. aromat. Nitrosoverbb. (Alway) 1498. — Molekulargewichte der gelben Nitrosoverbb. (Alway u. Gortner) 1499. — Einw. von Jod u. halogenhaltigen Substanzen auf Metallverbb. des Dibenzoylhydraxins (Stollé u. Benrath) 1543. — Dibenzhydrazid und Azodibenzoyl (Mohr) 1566. — Kristallographische Eigenschaften des Dibenzhydrazids u. Benzamids (Mohr) 1567.

Kondensierende Einw. des Kaliumpersulfats auf die Toluylsäuren (Fischer u. Wolffenstein) 1120. — Einw. von Persulfaten auf aromatische Nitrile (Kattwinkel u. Wolffenstein) 1120.

Einw. einer Spur eines Salzes oder Ätzalkalis auf Diphenylcarbonat (Fosse) 593. — Feste Legg. zwischen organ. Verbb. (Garelli u. Gorni) 1216.

Synthese von Benzolderivv. aus Glutakonsäureester (v. Pechmann, Bauer u. Obermiller) 436.

Cyanomaclurin (Perkin) 438. — Katechine (Perkin) 439. — Protokatechusäureanilid (Thibault) 778.

Erythrin (Juillard) 98.

3-Aminophtalanil (Kaufmann u. Beisswenger) 522. — Wechselwirkung zwischen Phtalsäureanhydrid u. aromat. Diaminen (Koller) 593.

Phenylmalonsäurenitril (Heissler) 958.

Addition von HCN an ungesättigte Verbb. (Knoevenagel) 1651.

Optisch isomere Benzylmalamidsäure (Lutz) 439.

Aktive p-Methoxymandelsäuren (Knorr) 1303.

Esterifizierung organ. SS. (v. Liebig) 1600. — s. auch Werner u. Seybold u. Meyer S. XVII.

α-Ketonsäuren u. deren Umwandlungen (Erlenmeyer jun.) 1387.

Reduktion des Menthylesters der Benzoylameisensäure (Mc Kenzie) 1304.

Additionsprodd. von Benzylidenanilin mit Acetessigsäureäthyl- und -methylester (Francis u. Taylor) 704.

Einw. von Phenylhydrazin auf arylthiosulfonierte Acetessigester (Tröger u. Volkmer) 1719.

Benzoylbrenztraubensäureester u. Derivv. (Bülow) 822.

Spaltungsprodd. des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters (Berend und Heymann) 594. — Dinitrile u. Amylnitrit (Lublin) 1304.

Konstitution der Phtalonmethylestersäure (Glogau) 324.

Isomere Ester von o-Aldehydsäuren (Meyer) 324. — Kondensation von o-Aldehydcarbonsäuren mit Ketonen (Luksch) 1644.

Aminosäuren.

Alkylierte Aminoacetonitrile (Knoevenagel) 1721. — Acidylierte aminomethansulfosaure Salze u. ihr Verh. gegen KCN (Knoevenagel u. Lebach) 1726.

Metaminobenzonitril u. Derivv. (Bogert u. Beans) 100. — Diäthylanthranilsäure (Meyer) 325. — Darst. der Glykolsäureanilid-o-carbonsäure (Farbwerke) 678*. — Darst. der Sulfomethylanthranilsäure (Badische) 1444*. — Übertragung der Kolbeschen Salicylsäuresynthese auf N-haltige Benzolabkömmlinge (Houben) 1727.

Chloralaminverbb. (Gärtner) 38. — Einw. von Bromdinitrobenzol auf Glykokoll (Sanna) 1893.

Darst. von Aminoacetylphenylglycin aus Acetylphenylglycin (Badische) 70*. — Darst. von p-Aminoformylphenylglycin aus Formylphenylglycin (Badische) 1012*.

Benzylimide von Giustiniani (Lutz) 773; der Äpfelsäure (Ladenburg u. Herz) 1567.

Darst. von Methylen-m-nitrohippursäure (Chem. Fabr. auf Aktien, vorm. E. Schering) 678*. — Verkettung von Aminosäuren (Curtius) 1032. — B. von Glycylketten mit Hippurazid (Curtius und Wüstenfeld) 1032; (Curtius u. Levy) 1034. — Einw. von Hippurazid auf α-Alanin (Curtius u. Lambotte) 1036. — Phtalylderivv. der α-Aminopropionsäure (Andreasch) 1121. — p-Tolyltaurin (Wolfbauer) 1122. — Verkettung von α-Alanin u. Glycin durch Benzoylalaninazid (Curtius u. Van der Linden) 1393. — B. von Asparaginsäureketten mit Hippurazid (Curtius, Th. u. H.) 1395. — Kettenbildung zwischen Hippurazid und β-Amino-α-oxypropionsäure u. β-Aminobuttersäure (Curtius u. Gumlich) 1459. Hippuryl-γ-aminobuttersäure u. Hippuryl-β-phenyl-α-alanin (Curtius u. Müller) 1461. — Verhalten der Säureazide zu Harnstoff u. Einw. von Phenylcarbaminsäureazid auf Glykokoll (Curtius u. Lenhard) 1462.

Darst. der Diazoverbb. sulfurierter m-Diamine (Farbwerke) 271*. — Umwandlung von β-Aminoamiden in β-Ketonamide (Guareschi) 905.

Derivv. des Phenylalanins (Fischer) 1206; (Leuchs u. Suzuki) 1805; siehe auch unter Aminosäuren S. XIX.

Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten; Styrolgruppe.

Ungesättigte Verbb. (Hinrichsen) 1728.

Kohlenwasserstoffe.

Styrole (Klages) 214.

Diazoessigester u. Systeme mit konjugierten Doppelbindungen (von der Heide) 104. — Konstitut. des Bisdiphenylbutadiëns (Riiber) 217.

Phenole u. Phenoläther.

Additionsprodd. von N_2O_3 u. von NOCl an ungesättigte Verbb. (Wallach) 650. — Anetholnitrosochlorid (Schmidt) 1038. — Darst. von p-Allylphenolalkyläthern (Verley) 1354*.

Synthese von Esdragol u. aromatischen Derivv. mit ungesättigter Seitenkette (Tiffeneau) 1038.

Pikrate ungesättigter Verbb. (Bruni u. Tornani) 954.

Konstitution des Petersilienapiols u. Dillapiols (Thoms) 525.

Aldehyde.

Verbb. ungesättigter Ketone mit Metallchloriden (Rosenheim u. Levy) 1568.

Ketone.

Salzsäureadditionsprodd. des Dibenzalacetons (Straus) 1088. — Addition von SS. an α,β-Ketone (Vorländer u. Siebert) 1122.

2-Oxy-5-acetaminobenzalacetophenon (Kunckell) 704. — Addition von HCN an Benzylidenacetophenon (Hann u. Lapworth) 1645. — Acetylenketone (Watson) 1645.

Säuren.

Einw. von Ra-Strahlen auf labile Stereoisomere (Sudborough) 439. — Chemische Lichtwrkgg. (Ciamician u. Silber) 982. — Isoximtsäure (Erlenmeyer jr.) 1123. — V. von Zimtsäureestern in Guttaperchasorten (Van Romburgh) 1307. — Nitrosoximtsäuren u. Ester (Alway u. Bonner) 1498.

6-Aminocumarin (Morgan u. Micklethwait) 1123.

Citropten (Schmidt) 105.

Umlagerung der β,γ-ungesättigten α-Hydroxysäuren in die isomeren γ-Ketonsäuren (Erlenmeyer jun.) 1041; (Houben) 1738.

α-Phenyl-o-oxyzimtsäurenitril u. α-Phenylcumarin (Borsche u. Streitberger) 982. — Einfluſs ungesättigter Seitenketten auf das Kuppelungsvermögen von Phenolen u. Färbung der resultierenden Oxyazoverbb. (Borsche u. Streitberger) 1734.

Verbrennungswärme durch Lichtwrkg. gebildeter polymerer u. isomerer Verbb. (Riiber u. Schetelig) 218. — Die beiden isomeren Hydrocinnamylidenmalonsäuren (Riiber) 1217.

Butadiëndicarbonsäuren (Stobbe) 325. — Farbige Anhydride der Butadiën-β,γ-dicarbonsäuren; Verh. gegen Licht und Wärme (Stobbe) 327. — Dibenzalbernsteinsäure (Stobbe u. Naoúm) 328. — Thermochromie des Dibenzalbernsteinsäureanhydrids (Stobbe) 329. — Triarylbutadiëndicarbonsäuren (Stobbe) 522. — B. stereoisomerer Butandicarbonsäuren bei der Reduktion von Butadiëndicarbonsäuren (Stobbe u. v. Vigier) 523.

Einkernige hydroaromatische Körper.

Hydroaromat. Substanzen (Crossley) 1217.

Kohlenwasserstoffe.

Die cyklischen Polymethylene des Erdöles (Wischin) 1124.

1,3-Dimethylcyklohexan (Balbiano und Angeloni) 955. — Einw. von Formalin auf Naphta (Nastjukow) 1042.

$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol (Crossley) 440. 1786.

Alkohole.

Cyklische Verbb. (Stadnikow) 219.

Synthese von tertiären, sich vom Cyklohexanol ableitenden Alkoholen (Sabatier u. Mailhe) 219. — Synthese verschiedener Alkohole in der Cyklohexanreihe (Sabatier u. Mailhe) 704.

Linksdrehende Modifikation des Quercits (Power u. Tutin) 329.

N-Verbindungen

Direkte Hydrierung der Homologen des Anilins (Sabatier u. Senderens) 105.

Ketone.

Addition von Alkalidisulfit u. schwefliger S. an ungesättigte Verbb. (Knoevenagel) 1647.

Einw. von KCN auf Alkalidisulfitadditionsprodd. ungesättigter Verbb. (Knoevenagel u. Lange) 1649.

Verhalten von 1,3-Dicarbonylverbb. gegen Essigsäureanhydrid. Acetylderivv. des Dimethyl- und Phenylhydroresorcins (Dieckmann u. Stein) 1218.

Derivv. des Umbellulons (Lees) 329. — Optische Isomerie (Wallach) 652. 705. — Isoxime. Die Oxime des Dihydroisophorons (Wallach) 653.

Terpene, Kampfer und Harze.

Terpene.

Limonennitrosocyanide (Tilden u. Leach) 440. 705.

Phellandren (Wallach u. Beschke) 1466.

Geschichte der dicyklischen Thujene (Kondakow) 654.

Darst. von chlortreiem, festem Kampfen (Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering) 678*. 965*.

Einw. von Nitrosylchlorid auf Pinen (Tilden) 220. 524.

Einw. von Paraformaldehyd auf die Sesquiterpene (Genvresse) 106.

Terpenalkohole.

Synthese von Rhodinol (Bouveault und Gourmand) 440. — Darst. von α-substituierten Geraniolen (Farbenfabriken) 624*. 1269*.

Darst. eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ aus Petitgrainöl (Heine & Co.) 69*.

Einwirkungsprodd. von Formaldehyd auf Menthol (Wedekind u. Greimer) 330. — Kristallform von Dimenthylxanthogensäure (Albinsky) 983.

Synthese von Terpen, inaktivem Terpineol u. Dipenten (Perkin jr.) 330.

Allyläther von Borneol, Menthol, β-Methylcyklohexanol u. Linalool (Haller und March) 441. — Kristallform u. optische Eigenschaften von Bornylxanthogensäuremethyläther (Pilipenko) 983. — Einw. von Salicylsäure auf Terpentinöl (Tardy) 1043. — Bornylcarbimid (Forster u. Attwell) 1124.

Terpenaldehyde und -ketone.

Darst. von Alkylmenthonen (Haller) 106. — Benzylidenmenthone (Martine) 1043.

Spaltung des Kampferphorons. 1,2-Methylpentanon (Wallach) 654.

Ag- u. Hg-Verbb. einiger Oxime u. Umwandlung stereoisomerer Oxime (Francesconi u. Piazza) 655. — Konst. des Kampfers (Oddo) 655. — Metallorgan. Synthesen in der Kampfergruppe (Oddo) 655.

B. von Oxymethylenverbb. (Brühl) 17.

Kampfergruppe (Brühl) 220. 221. — Isonitrosokampfer (Forster) 331. 596. — Gleichgewicht zwischen Chlor- u. Bromkampfer (Padoa) 906.

Terpenbasen.

α-Anhydropulegonhydroxylamin (Semmler) 441.

Optisch aktive Carbimide (Neville u. Pickard) 331.

Terpensäuren.

Darst. der Cyklocitrylidenessigsäure u. deren Derivv. (Verley) 677*. — Zers. von Nitrosoverbb. (Noyes u. de Taveau) 1221.

Physikochemische Unterss. der Kampfocarbonsäure u. Derivv. (Brühl u. Schröder) 332. 1569.

Ätherische Öle.

Ätherische Öle (Haensel) 598. 1737; (Schimmel & Co.) 1469; (Hesse) 1737. — Äth. Öl von Artemisia herba alba (Grimal) 224; von Amorpha Fruticosa (Pavesi) 224; des kalifornischen Lorbeers (Power u. Lees) 332; von Monarda citriodora (Brandel) 774; der sibirischen Fichte (Schindelmeiser) 1308. — Maticoöl u. Maticokampfer (Thoms) 524. 1125. — Einw. von P auf Terpentinöl (Minovici) 654. — Amerikanisches Fichtenteeröl (Kremers) 774. — Guajakreaktion; Terpentinöl (Liebermann) 882. — Brechungsindex des Nelkenöls (Simmons) 1125. — Zus. des Patchouliöles (v. Soden u. Rojahn) 1308. — Oleum Pini silvestris u. Oleum Pini Strobi (Tröger u. Beutin) 1398. — Reziproke Löslichkeit von Terpentinöl u. von wss. A. (Vèzes u. Mouline) 1571. — Bergamottöl u. andere Öle der Citrusreihe (Burgess u. Page) 1652. — Durch trockne Dest. erhaltenes Terpentinöl (Sundwik) 1652.

Harze.

Ladanum (Weis) 106. — Kautschuk u. dessen Destillationsprodd. (Ditmar) 333. — Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls u. Umwandlung in einen cyklischen KW-stoff (Ditmar) 333. — Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana (Tschirch u. Saal) 526. — Harze der Elemigruppe (Tschirch u. Saal) 526. — Tacamahaca-Elemi (Tschirch u. Saal) 526. — Echtes Tacamahac des Handels (Tschirch u. Saal) 527. — Abbau des Parakautschuks mittels Ozon (Harries) 528. — Sauerstoffhaltige Kautschukarten (Alexander) 705. — Herkommen u. Chemie des Kautschuks (Marckwald u. Frank) 983. — Bestandteile des weifsen Perubalsams (Thoms u. Biltz) 1047. — Pyrogener Zerfall u. Prodd. der trocknen Dest. des Kautschuks (Ditmar) 1223. — Surinamscher Copaivabalsam (Van Itallie u. Nieuwland) 1223. 1500. — Kautschuk. Unters. von Latexarten (Harries) 1612. — Einw. von Ra-Strahlen auf Kautschuk (Ditmar) 1652.

Konstitution der Abietinsäure (Easterfield u. Bagley) 107. 1308.

Mehrkernige aromatische Verbindungen; Diphenylgruppe.

Kohlenwasserstoffe.

Symmetrische Diphenylderivv. (Ullmann, Meyer, Loewenthal u. Gilli) 89.

Nitroderivate des p-Diphenyloldimethylmethans (Szèky) 1787.

Reduktion des Triphenylcarbinols (Herzig) 107.

Derivv. des Hexaphenyl-p-xylols (Ullmann u. Schlaepfer) 224. — Triphenylmethyl (Gomberg u. Cone) 225. 1737. — Bistriphenylmethyl u. Hexaphenyläthan (Vorländer) 443.

Einw. von Chromylchlorid auf Stilben, Styrol u. Phenanthren (Henderson u. Gray) 706.

Farbstoffe der Stilbengruppe (Green) 1739; (Green, Marsden u. Scholefield) 1740.

Basen.

Chlornitro- u. Nitroderivv. des 4-Oxy-2,4-dinitrodiphenylamins (Reverdin u. Delétra) 44. — Diphenylbenzenylaminoamidin u. Phenylbenzenylphenylaminoamidin (Wheeler u. Johnson) 108. — Rkk. in der Triphenylmethanreihe (Vongerichten u. Weilinger) 226. — Derivv. des p-Diaminodiphenylmethans (v. Braun u. Kayser) 443. — Kondensationsprodd. aus Pseudophenolen mit Dimethylanilin u. analogen tertiären Basen (Auwers) 983. — Tetraaminostilben (Escales) 1500.

Chinoide Derivv. der Benzidine (Willstätter u. Kalb) 1545.

Alkohole.

Alkaliechte Triphenylmethanfarbstoffe (Lauth) 109. 528. — Synthesen mit Hilfe von Phenylnatrium u. Alkylmagnesiumbromiden (Acree) 706. — Dibenzalaceton u. Triphenylmethan (Baeyer u. Villiger) 774. 1471. — Farblose Salze des Triphenyl- u. Diphenylcarbinols (Lambrecht u. Weil) 990. — Tri-p-tolylcarbinol (Mothwurf) 1047. — Einw. von Triphenylcarbinol auf Hydroxylamin (Mothwurf) 1047. — Oxyfuchsone (Sachs u. Thonet) 1049. — Derivv. des Triphenylmethans (E. u. O. Fischer) 1126. — Basen der Triphenylmethanfarbstoffe (Hantzsch) 1473.

Triboluminescierender Stamm-KW-stoff des Rosanilins (Bistrzycki u. Gyr) 1500.

Diazoaminofuchsin u. Diazoaminorosanilin (Pelet u. Redard) 109. — HCl-Additionsverbb. der Rosanilinsalze (Schmidlin) 334. — Mehrsäurige Salze der Rosaniline (Schmidlin) 334. — NH_3-Additionsverbb. der Rosaniline (Schmidlin) 444. — Nomenklatur der Rosaniline (Schmidlin) 1126. — Tetraoxycyklohexanrosaniline (Schmidlin) 1127. 1653. — Carbinolsalze u. Cyklohexanrosaniline (Schmidlin) 1224. — Thermochem. Vergleich von Rosanilinen u. Leukanilinen

(Schmidlin) 1309. — Konstitution u. Bildungsmechanismus der Rosanilinsalze (Schmidlin) 1572. — Umlagerung echter Farbbasen in Carbinolbasen u. echter Farbstoffcyanide in Leukocyanide (Gerlinger) 1653.
Chemismus der Wrkg. belichteter Eosinlsg. auf oxydable Substanzen (Straub) 655. — Darst. von Halogenfluoranen (Badische) 1672*.
Benzopinakon u. Benzopinakolin (Valeur) 1052. — Kristallform des Benzopinakons (Boeris) 1740.
Einw. von Br auf p-Oxydiphenylmethan (Zincke u. Walther) 1050.
p-Dioxystilbenpseudobromid, Stilbenchinon u. Umwandlungsprodd. (Zincke u. Münch) 1127.

Aldehyde und Ketone.

Nitrohalogenderivv. des Benzophenons (Consonno) 110. — Einw. von Natriummethylat auf Benzophenonchlorid u. Benzylidenchlorid (Mac Kenzie u. Joseph) 227. 529. — Rkk. zwischen ungesättigten Verbb. u. organ. Magnesiumverbb.; Rkk. ungesättigter Aldehyde u. Ketone (Kohler) 444. — Einw. von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren (Dilthey u. Last) 529. 1399. — Rkk. der Semicarbazone (Borsche u. Merkwitz) 990. — Nitrohalogen- u. Nitroaminobenzophenone (Kunckell) 1131.
Cyanionenkatalyse bei der Benzoinbildung (Bredig u. Stern) 885. — Dibenzoyldiazomethan (Wieland u. Bloch) 835.
Stereoisomerie bei den Oximen des Dypnons (Henrich u. Wirth) 336.

Säuren.

Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol (Pick) 1653.
o-Benzoylbenzoesäure (Meyer) 336.
Esterifizierung der Benzilsäure u. der Mandelsäure (Acree) 708.

Kondensierte mehrkernige Verbb.

Inden- und Hydrindengruppe.

Verhalten der Nitrite einiger cyklischer KW-stoffe (Wallach u. Beschke) 1465.

Naphtalingruppe.

Siedepunkte von Naphtalin, Diphenyl u. Benzophenon unter verschied. Drucken, (Jaquerod u. Wassmer) 337. 447.
4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin u. ar-Tetrahydro-α-naphtylamino-4-sulfosäure (Morgan, Micklethwait u. Winfield) 111. 447. — Azofarbstoffe aus 2,2-Dinaphtol (Pozzi-Escot) 338. — N-α-Naphtylhydroxylamin (Scheiber) 992.
Die Thionaphtamsäure Pirias u. das Prod. der Einw. von Aminosulfosäure auf α-Naphtylamin: Darst. der α-Amino-o-naphtalinsulfosäure (De Ruyter de Wildt) 227. — Darst. einer Chlor-1,8 dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure (Farbwerke) 576*. — Naphtolgelb S (Knecht u. Hibbert) 1225. — Einw. schwefligsaurer Salze auf aromatische NH_2- u. OH-Verbb. (Bucherer) 1501. — Geschichte der Naphtolsulfosäuren (Paul) 1501. — Darst. primärer Disazofarbstoffe aus 2,5,7-Aminonaphtolsulfosäure (Oehler) 1526*.
Umwandlung der Nitronaphtaline in Nitrosoderivv. des Naphtols (Graebe) 1134. — 4,5- u. 4,8-Nitrosonitro-1-naphtol (Graebe u. Oser) 1135.
2,3-Dioxynaphtalin (Zincke u. Fries) 1053.
Verwendungen der Naphtochinonsulfosäure (Ehrlich u. Herter) 112.
Farbstoffe der Naphtyldiphenylmethan-, dinaphtylphenylmethan- u. Trinaphtylmethanreihen (Noelting) 114.
Benzoylacenaphten (Perrier) 655. — Konst. des β-Phenylacenaphtylmethans u. seiner Oxydationsprodd. β-Benzylnaphtalsäure u. β-Benzoylnaphtalsäure (Dziewonski u. Wechsler) 778. 1225.
Halogenderivv. von ar-Tetrahydro-β-naphtylamin (Smith) 116. 338. — Rk. zwischen ar-Tetrahydro-β-naphtylamin u. Formaldehyd (Smith) 116. 338. — Tetrahydro- u. Dekahydronaphtalin (Leroux) 1654.
Tribenzyldekacyklen (Tribenzyltrinaphtylenbenzol) Dibenzyldinaphtylenthiophen (Dziewonski) 778.
Darst. von Derivv. von α- u. β-Naphtisatin (C. u. H. Dreyfus) 679*.
Fluorindine der Naphtalinreihe (Nietzki u. Vollenbruck) 1654.

Phenanthren-, Fluoren- und Anthracengruppe.

Darst. von o-Dioxyverbb. mehrkerniger KW-stoffe aus den entsprechenden o-Chinonen (Knesch) 167.* — Unterss. in der Phenanthrenreihe (Werner) 1055. — β-Dibromphenanthren (Werner u. Egger) 1225. — Diphenylphenanthren (Werner u. Grob) 1309. — Brom- u. Bromnitroderivv. des Phenanthrens (Schmidt und Ladner) 1408. — B. von Phenanthren aus Fluoren (Graebe) 1655.
Bromderivate des Phenanthrenchinons (Schmidt) 1399. — 2-Bromphenanthrenchinon u. Derivv. (Schmidt u. Junghans) 1400. — Phenanthrenchinondibromid (Schmidt u. Junghans) 1400. — 2,7-Di-

bromphenanthrenchinon und Derivate (Schmidt u. Junghans) 1402. — 3-Bromphenanthrenchinon und Abkömmlinge (Schmidt u. Ladner) 1403.
Derivv. des Chrysens (Graebe) 1132.
Chrysodiphensäure (Graebe u. Gnehm) 1131.
2-Benzoylfluoren u. Reten (Fortner) 449.
Umkehrbare photochemische Rkk. im homogenen System. Anthracen u. Dianthracen (Luther u. Weigert) 117.
Alkyloxanthranole (Liebermann, Glawe u. Lindenbaum) 1056.
Symmetrisches γ-Diphenylanthracen u. Dihydro-γ-diphenylanthracen (Haller und Guyot) 117. — Synthesen in der Anthracenreihe (Haller u. Guyot) 529. 1137. — Dihydro-γ-triphenylanthracen u. Derivv. (Haller u. Guyot) 529. — Dibenzylanthracen und dessen Derivv. (Lippmann u. Fritsch) 1136. — Tetra- u. Oktohydroanthracen (Godchot) 1573.
Elektrolytische Oxydation des Anthracens (Fontana u. Perkin) 708. — Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen (Scharwin, Naumof u. Gandurin) 1502. — Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe (Kačer u. Scholl) 1742.
Darst. von p-Aminooxyanthrachinon u. p-Alkylaminooxyanthrachinon (Farbenfabriken) 1013*; von p-Aminooxyanthrachinonsulfosäuren (Farbenfabriken) 1356*. — Bromierung des 1,5-Diaminoanthrachinons (Scholl u. Berblinger) 1740.
Darst. von Chlorderivv. der nicht färbenden β-Oxyanthrachinone (Wedekind & Co.) 167*. 575*. — Exodin (Zernik) 709. — Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon oder dessen nicht hydroxylierte Derivv. (Badische) 751*. — Darst. einer Purpurin-o-sulfosäure (Farbenfabriken) 1270*; von Anthrachrysondialkyläthern (Farbwerke) 1487*.
Anthracenfarbstoffe (Friedländer u. Schick) 339. — Darst. von säurefärbenden Farbstoffen der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 378*. — Darst. von Oxazinderivv. der Anthrachinonreihe (Farbenfabriken) 752*; von Farbstoffen der Anthracenreihe (Farbenfabriken) 752*; (Badische) 1080*; (Badische) 1355*; (Badische) 1526*.
Darst. von am N methylierten Aminoanthrachinonen (Farbenfabriken) 1631*.

Glucoside, Bitterstoffe, Farbstoffe.

Glucoside.

Saponinsubstanzen der Dioscorea Tokoro Makino (Honda) 118. — Gynocardin (Power u. Gornall) 340. — Saponinsubstanzen (Kobert) 450. — Robinin (Waliaschko) 530. — Ononin (v. Hemmelmayr) 907. — Scammonin (Requier) 1226. — Synthetisches Populin (Dobbin u. White) 1404. — Sophorin (Brauns) 1405. — Cappernrutin (Brauns) 1405. — Saponarin (Barger) 1503. — Lupeol aus d. Rinde von Roucheria Griffithiana (Sack u. Tollens) 1655.

Bitterstoffe.

Entbittern von Mandeln u. ähnlichen Samen (Oetker) 1272*.
Abbauprodd. des Aloins (Oesterle u. Babel) 340. — Der Zucker der Aloine (Léger) 1226. — Bitterstoffe des Hopfens (Lintner u. Schnell) 1227.

Farbstoffe, natürliche.

Farbstoff der Blüten von Butea frondosa (Perkin) 451. — Kondensation der Kochenillesäure mit Bernsteinsäure (Liebermann u. Voswinckel) 1057. — Brasilin Hämatoxylin (Herzig u. Pollak) 1311. — Identität von Phylloerythrin u. Cholehämatin (Marchlewski) 1311. 1504. — Farbstoffe von Rosa gallica (Naylor u. Chappel) 1405. — Darst. eines Kondensationsprod. aus dem Farbstoffe des Blauholzes u. Formaldehyd (Lepetit) 1444*.
Flechtenstoffe. Flechtenstoffe (Zopf) 1324. — Bestandteile der Lakmusflechten (Ronceray) 1504.
Blutfarbstoffe. Hämateïn u. Hämalaun (Mayer) 228. — β-Hämin (Mörner) 452. — Blutfarbstoff. Formel des Hämins (Hetper u. Marchlewski) 598. 1227. — Heteromorphismus des Pferdebluthämoglobins (Uhlik) 709. — Verbb. des Mesoporphyrins mit Fe und Mn (Zaleski) 1572 — Blutfarbstoffe (Laidlaw) 1656.
Verbb. unbekannter Konstitution. Fäulnisgift Sepsin (Faust) 119. — Laktukon (Pomeranz u. Sperling) 1137.

III. Heterocyklische Verbindungen.

Furfurangruppe.

Einw. von Methylamin u. Dimethylamin auf Furfurol (Litterscheid) 1405.
Optische Isomere der β-Dihydrofurfuran-α,α'-dicarbonsäure (Hill u. Russe) 530. — Brenzschleimsäurechlorid als Acylierungsmittel. Pyromycursäure (Baum) 992. — Sulfamidoderivv. des Furfurans (Hill u. Sylvester) 1138. — Einw. von Kaliumnitrit auf Mukobromsäureester (Hill u. Black) 1140.

Pyrrolgruppe.

Einw. von Sulfurylchlorid u. Brom auf Pyr-

rol (Mazzara u. Borgo) 120; (Mazzara) 994. — Methylbromtrichlorpyrrol u. Chlorbrommaleïnmethylimid (Mazzara) 452. — Trichlorpyrrol u. Chlorbrommaleïnimid (Mazzara und Borgo) 452. 993. — Pyrogene Umlagerungen in der Pyrrolreihe (Pictet) 531.

Synthese des Methylesters der 2,5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure (Korschun) 240. — Oxalsäurephenylhydrazidhydrazid u. Derivv. (Bülow) 341. — N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester als Muttersubstanz für die Darst. von N-Bis-Pyrrolderivaten (Bülow u. Sautermeister) 532. — Bromderivv. d. Pyrrol-α-carbonsäure u. der N-Methylpyrrol-α-carbonsäure (Khotinsky u. Pictet) 532. — Einw. des Oxalessigesters auf Benzaldehyd in Ggw. primärer Amine (Simon u. Conduché) 656.

Benzopyrrol- oder Indolgruppe.

Darst. von Indol (Badische) 166*. — Nitroindol (Angelico u. Velardi) 710.

Einw. von Chlf. auf α-β-Dimethylindol u. Überführung von Pyrrol in Pyridin (Plancher u. Carrasco) 341. — Einw. gemischter Organomagnesiumverbb. auf Phtalimid u. Phenylphtalimid (Béis) 599. — Spaltung des Dihydro-α-methylindols (Pope u. Clarke jun.) 1657.

Darst. v. Indoxylsäure u. Indoxyl (Badische) 625*. — Indophenine (Oster) 1058.

Darst. eines α-Naphtalids des α-Naphtisatins u. eines β-Naphtalids des β-Naphtisatins (Dreyfus, C. u. H.) 71*.

Indigo (Bloxam) 453. — Bestandteil des Java-Indigos (Perkin) 453. — Darst. v. Indigohydrosulfitküpen (Badische) 486*. — Darst. einer Indigoleukoverb. (Farbwerke) 679*. — Darst. von Indigo (Kalle & Co.) 968*.

Darst. bromierten Indigos (Farbwerke) 275*. 967*. — Darst. von Bromderivv. der Homologen des Indigos (Badische) 1080*.

Dibenzopyrrol oder Carbazol.

Darst. u. Umwandlungen von Tetrahydrocarbazolverbb. (Plancher u. Carrasco) 342. — Tetraaminocarbazole (Escales) 1504.

Azole.

1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol u. 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-Ba-o-carbonsäure (Michaelis u. Eisenschmidt) 228. — Kondensation von Acetylenketonen mit Alkoholen u. Phenolen (Moureu u. Brachin) 649. — Darst. von Phenylmethylaminochlorpyrazol (Farbwerke) 680*. — β-Oxyalkyl- u. β-Oxyphenyläthylenketone, Einw. von Hydroxylamin u. Hydrazin (Moureu u. Brachin) 710. — Aminopyrazole (Knorr) 1313. — 1-Phenyl-3,4,5-trimethylpyrazol (Mc Connan) 1314.

Pyrazolone aus α-monosubstituierten Acetessigestern (Locquin) 343.

1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon (Michaelis u. Pander) 710.

Umwandlung von Azoverbb. mit orthosubstituierter Alkoholgruppe in Indazylderivv. (Freundler) 120. 661. — Reduktion von o-Nitrobenzylalkohol. B. von Indazylderivv. (Freundler) 229. 647. 661. — B. von Indazolen aus nitrierten orthomethylierten Aminen (Noelting) 656.

Verhalten der Gruppierung N·C·N gegen Acylierungsmittel (Heller) 1315.

Fluoreszenz u. chem. Konst. bei Derivv. des Benzoxazols (Henrich u. Opfermann) 994.

Umlagerungen in der Urazolreihe (Busch u. Opfermann) 314. — Desmotrope Verbb. (Dimroth) 1227. — Fluoreszenz (Kehrmann) 1406. — Einw. von Phenylhydrazin auf Benzoylpseudoharnstoffe: 1,5-Diphenyl-3-aminopyrro-α,β-diazolderivv. (Johnson u. Menge) 1505.

Tolyl- u. Benzylderivv. des Furodiazols u. Thiodiazols (Stollé u. Stevens) 534. — Überführung des sym. sek. Hydrazids der m-Chlorbenzoesäure in b,b$_1$-Diazolabkömmlinge (Stollé u. Foerster) 535. — Überführung der sek. symm. Brombenzoylhydrazide in Abkömmlinge des Furo(b,b$_1$)diazols u. Thio(b,b$_1$)diazols (Stollé u. Johannissien) 536. — Überführung der Hydrazide der Propionsäure u. Isovaleriansäure in heterocyklische Verbb. (Stollé u. Hille) 537. — Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure in heterocyklische Verbb. (Stollé u. Zinsser) 599. — Überführung der Isobuttersäure in heterocyklische Verbb. (Stollé u. Gutmann) 600. — Dipentadekylfurodiazol u. Dipentadekylthiodiazol (Stollé u. Dellschaft) 601. — Überführung des sek. symm. Laurinsäurehydrazids in β,β$_1$-Diazolabkömmlinge (Stollé u. Schätzlein) 601. — Seleno(b,b$_1$)diazole (Stollé u. Gutmann) 601. — 1,2,3-Thiodiazole (Wolff) 779.

Pyrone und Pyrane.

Einw. von Acetylchlorid auf Natriumacetylaceton u. die Konstitution der Pyronverbb. (Collie) 458. 711; von Hydroxylamin auf Dimethylpyrondicarbonsäureester (Palazzo) 537. — Studien in der Pyranreihe (Blaise u. Gault) 602. — Pyron (Willstätter u. Pummerer) 1587. — Chlorcumalinsäure, Überführung in Derivv. des Pyridins (v. Pechmann u. Mills) 1614. — Einw. von Hydrazinhydrat

auf Bromcumalinsäureester (v. Pechmann u. Mills) 1615.
Synthese des Kämpferols (v. Kostanecki, Lampe u. Tambor) 121; des Luteolins (Fainberg u. v. Kostanecki) 538; des Flavonons (v. Kostanecki u. Szabrański) 540; des Flavonols (v. Kostanecki u. Szabrański) 711; des Galangins (v. Kostanecki, Lampe u. Tambor) 712. — Isomeres des Galangins (Dobrzyński u. v. Kostanecki) 713. — Gallo- u. Resoflavin (Herzig u. Tscherne) 907. — Flavindogenide (Katschalowsky u. v. Kostanecki) 1058. — Synthese des Chrysins (v. Kostanecki u. Lampe) 1059.
1,5-Dioxy-β-Methylchromon (Jochum u. v. Kostanecki) 122. — Synthese des 2,2'-Dioxyflavonols (Katschalowsky u. v. Kostanecki) 229. — 3,4,2'-Trioxyflavonol (Cohen u. v. Kostanecki) 538. — 3,4,3'-Trioxyflavonol (v. Kostanecki u. Schleifenbaum) 539. — 3,2'-Dioxyflavonol (v. Kostanecki u. Szlagier) 1657. — 3,3'-Dioxyflavonol (v. Kostanecki u. Widmer) 1658. — 3,4'-Dioxyflavonol (Juppen u. v. Kostanecki) 1659.
9-Diphenylxanthen (Ullmann u. Engi) 348. — Kondensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden (Liebermann u. Lindenbaum) 541. — Xanthonium- u. Thioxanthoniumverbb. (Bünzly u. Decker) 1142.
Kondensationsrkt. d. Phtalylbenzoylacetons (Bülow) 231. — Konstit. des Tetramethyltrioxyfluorons (Wenzel u. Schreier) 1143.
Eigenschaften des O im Pyrankern (Fosse) 122. 344. — Organ. Persulfat (Fosse u. Bertrand) 1508.

Pyridingruppe.

Verh. des Pyridins u. von Metallsalzen zu u. in Pyridin (Schroeder) 454. — Verb. gemischter Organo-Magnesiumverbb. mit den Pyridin- u. Chinolinbasen (Oddo) 836. — Ionisation von Chromophoren (Decker) 1148. — Dinitrophenylpyridiniumchlorid und Umwandlung (Zincke, Heuser u. Möller) 1145.
Steinkohlenteerbasen (Ahrens u. Gorkow) 122. — Reindarst. des Isostilbazolins (Ladenburg) 1508.
Derivv. der α-Pyrrolidincarbonsäure (Prolin) (Fischer u. Suzuki) 643; (Fischer u. Abderhalden) 1209.
K- u. Na-Salz der β-Pyridinsulfosäure) (Murmann) 454.
Cinchomeronsäure, Derivv. (Fels) 233.
Hydroxylamine (Haase und Wolffenstein) 1151. — Kondensation der Imine mit Ketonen und α-Äthylenketonen (Mayer) 1151. — Aufspaltung cyklischer Amine (v. Braun) 1236. — Überführung von Piperidin in Pentamethylendiamin (Cadaverin) (v. Braun) 1406.
Pyridinfarbstoffe (König) 1288. — Darst. N-haltiger Farbstoffe (König) 1557*.

Chinolingruppe.

α-Phenylchinolin (Murmann) 454. 1158. — Synthese von Chinolinderivv. (Bartow u. Mc Collum) 542. — Tertiäre Amine u. magnesiumorganische Verbb. (Sachs, F. und L.) 995. — Skraupsche Chinolinsynthese u. ihre Durchführung unter Verwendung von Oxyden, bezw. Salzen der seltenen Erden (Margosches) 1153.
Konstitution des Chinophtalons (Eibner u. Merkel) 1408. — Isochinophtalone und Chinophtaline (Eibner u. Hofmann) 1408. 1410. — Existenz des Isopyrophtalons (Eibner u. Hofmann) 1411. — Mechanismus u. Grenzen der Phtalonrk. (Eibner) 1519.
Chinolinsäure, Derivv. (Fels) 232.
Einw. des Oxalessigesters auf arom. Aldehyde bei Ggw. von β-Naphtylamin (Simon u. Conduché) 718.
Darst. von Chinolinfarbstoffen (Farbwerke) 967*.
Isocarbostyrilderivate mit m-substituiertem Benzolkern (Kusel) 235.
Verhalten von N-Methyltetrahydroisochinolin und Derivv. gegen Chromsäure (Freund u Beck) 123.
Konstitution der Cyaninfarbstoffe (Miethe u. Book) 124. 661. — Darst. sensibilisierend wirkender Farbstoffe der Cyaninreihe (Anilinfabrikation) 1527*.
Darst. von orangeroten Farbstoffen der Akridinreihe (Farbwerke) 273*. — Kristallform des n-Methyldi-o-iminotriphenylcarbinols (Sioma) 995. — Halogenide der Akridine u. Naphtakridine (Senier u. Austin) 1059. — Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Cyclaminone (Decker uud Pschorr) 1317. — Darst. von Naphtakridinen (Ullmann u. La Torre) 1411. — Überführung von o-Nitro- und o,p-Dinitrobenzylchlorid in Akridinderivv. (Baezner) 1474. — Unterss. in der Phenylakridinreihe (Landauer) 1508.

Pflanzenalkaloide.

Coniceïne (Löffler) 237. — Flüssige Alkaloide (Semmler) 442. — Lupinidin u. Sparteïn (Willstätter u. Marx) 454. — Darst. einer leicht löslichen Chinin und Pilocarpin enthaltenden Verb. (Sohn) 680*. — Lupinenalkaloide (Schmidt) 781; (Bergh) 782. — Konstitution des Sparteïns (Wackernagel u. Wolffenstein) 1154. — Halogenalkyladditionsprodd. des Sparteïns (Scholtz u. Pawlicki) 1412. — Isomere Coniniumjodide (Scholtz) 1509.

Anbau der Cocapflanze u. Darst. des Cocains in Peru (Lévy) 238.
β-Äthylchinuklidin (Königs) 995.
Cevadin (Freund) 125. — Darst. von Oxyhydrochinin (Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co.) 166*. — Chininglycerophosphate (Carré) 508. — Alkaloide im Chininsulfat (Martinotti und Castellini) 1154. — Cinchoninisobasen (Skraup u. Zwerger) 1318. — Salze des Chinins (Carette) 1742.
Kondensationsrkk. des Thallins u. Cortarnins (Renz u. Hoffmann) 44. — Überführung des Papaverins in eine von Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase (Pschorr) 127. — Zus. des Hydrastinins (Dobbie u. Tinkler) 455. 716. — Kondensation des Cotarnins u. Hydrastinins mit Ketonen (Liebermann und Glawe) 543. — Kondensation des Cotarnins (Kropf) 545. — Konstitution des Thebenins (Pschorr und Massaciu) 714. — Darst. von Alkaloiden der Isochinolinreihe (Freund) 1145. — Papaverin (Freund und Beck) 1155. — Spaltungsprodd. des Methylmorphimethins: Tetramethyläthylendiamin u. Dimethylaminoäthyläther (Knorr) 1319. — Dimethylaminoäthyläther als Spaltungsprod. des Thebainjodmethylats und Codeïnonjodmethylats (Knorr) 1320. — Papaveriniumbasen (Decker) 1574.
Giftiger Bestandteil des Alpensalamanders (Netolitzky) 130. — Damascenin (Pommerehne) 131; (Keller) 456. — Epinephrin (Adrenalin) (Abderhalden und Bergell) 239. — Adrenalin (Suprarenin) (Bertrand) 1156. 1743; (Friedmann) 1512; (Weyrich) 1575; (Meyer) 1744. — Adrenalin u. Alkylaminoacetobrenzkatechin (Stolz) 1743. — Coffearin (Graf) 837. — Akonitin (Schulze) 1238. — Skimmianin (Honda) 1511.

Azine.

Derivate des Diacetonalkamins (Kohn) 1239. 1240.
α-β-Diacylpropionsäureester und primäre Hydrazine (Borsche und Spannagel) 44. — Einw. von Hydrasin u. Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester (Korschun) 239. 240. — Kondensation der Phenole u. arom. Amine mit Benzylidenanilin (Mayer) 344.
Synthese des 2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidins (Johnson und Clapp) 955. — 2-Oxy-4,6-diaminopyrimidin (Wheeler u. Jamieson) 1413. — 2-Methylpyrimidin (Gabriel) 1415. — Darst. des 2,4,6-Trichlorpyrimidins (Gabriel u. Colman) 1416; von 2-Alkyloxypyrimidinderivv. (Farbenfabriken) 1631*.
5-Methylcytosin (Wheeler und Johnson) 240. — Chinazolin (Gabriel u. Colman) 1512.
Kondensation von o-Phenylendiamin mit Phtalonsäure (Manuelli u. Silvestri) 457. — Synthese eines Piperazinderiv. Zerlegung der quaternären Salze des Piperazins durch Alkalien (Knorr) 1322. — Kondensation von Aminoaceton u. Benzaldehyd (Alexander) 1659.
Methyliminoxytriazin (Ostrogovich) 716.
Gegenseitige Beziehungen der Safranine, Mauveïne, Induline, Indazine etc. (Paul) 837.

Eiweiskörper.

Unters. von Eiweifs u. Eigelb u. Einw. von H_2S auf die nicht gekochten Eier (Polacci) 131. — Eiweifs aus Fischrogen (Hugounenq) 132. 244. — Salmin u. Clupeïn (Kossel u. Dakin) 132. — Pankreasnukleoproteïd (Levene u. Stookey) 132. — Nukleïnsäuren (Alsberg) 133; (Levene) 1661. — Bindung des Pepsins an HCl, untersucht am Harnpepsin (Grober) 133. — Chem. Natur des Histons u. Proteïde, aus denen es extrahiert wird (Foa) 243. — Albumin aus den Froscheiern (Galimard) 243. — N-Bindung im Eiweifs (Rothera) 244. — B. von Blausäure durch Oxydation von Eiweifskörpern (Plimmer) 345. — Best. der Nukleïnbasen im Safte von Beta vulgaris (Bresler) 458. — Eiweifschemie (Kossel) 458. — Darst. von Kaseïn u. anderen Eiweifspräparaten (Bauer & Co.) 486*. 487*. — Thymusnukleïnsäuren (Steudel) 662. — Spezifische Drehung einiger vegetabilischer Proteïne (Osborne u. Harris) 668. — Grenzen der Fällung mit Ammoniumsulfat bei einigen vegetabilischen Proteïnen (Osborne u. Harris) 669. — Optische Aktivität der Nukleïnsäure der Thymusdrüse (Gamgee u. Jones) 717. — Oxydation des Leims u. des Eieralbumins mit Calciumpermanganat (Seemann) 717. — Essigsäurelösliche Albumine u. die Albumosurie von Bence-Jones (Patein) 837. — Protokyrine (Siegfried) 908. — Hydrolyse des Kaseïns durch HCl (Skraup) 957. 1569. — Bindung der Purinbasen im Nukleïnsäuremolekül (Burian) 996. — Darst. eiweifshaltiger Legg. (Holtschmidt) 1180*. — Oxydation von Eiweifsstoffen mit Calciumpermanganat (Kutscher u. Schenck) 1241. — Manganalbuminat (Vitali) 1241. — Spaltung des Pseudomucins durch stark sd. SS. (Otori) 1324. 1660. — Nukleoproteïd der Leber (Wohlgemuth) 1324. — Hydrolyse von Proteïnstoffen (Fischer u. Abderhalden) 1417. — Spezifisches Gewicht v. Eiweifs u. Eisentannat (Kollo) 1514. — Amyloid

(Neuberg) 1576. — Darst. kristallinischer Eiweifsstoffe (Cohn) 1659. — Serosamucin (Holst) 1660. — Oxydation des Pseudomucins u. Kaseïns mit Calciumpermanganat (Otori) 1660. — Glutokyrin (Siegfried) 1660. — Kaseïnokyrin (Siegfried) 1660. — Osmotischer Druck der genuine Eiweifskörper enthaltenden Lsgg. (Reid) 1661. — Desaminoalbumin (Levites) 1744.

V. Physiologische Chemie.

Pflanzenchemie.

Bestandteile des Pflanzenkörpers.

Abgabe von Wasserdampf durch die Pflanzen u. freiwilliges Trocknen derselben (Berthelot) 184.

Natur der hauptsächlich phosphorhaltigen Bestandteile in Weizenkleie (Patten u. Hart) 46. — Verteilung der N-Substanz in der Gerste (Jalowetz) 908. — Stickstoffgehalt in Gerste u. Malz (Prior) 908.

V. von Hydrochinon im Birnbaum (Rivière u. Bailhache) 602. 1475. — Phytin (Posternak) 717. — V. von Phloroglucin in Pflanzen (Hartwich u. Winckel) 788. — Praktische Verwertung der Vanillin-HCl-Rk. (Winckel) 1548.

Hochmolekulares Kohlehydrat aus der Wurzel von Heteropteris pauciflora (Mannich) 847. — Holzsubstanz, chem.-physiol. Unters. (Graefe) 1616.

V. aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbb. im Pflanzenreich (Kunz-Krause) 47. — Cyklogallipharsäure (Kunz-Krause u. Schelle) 47. — Vegetabilische Aciditāt (Charabot u. Hébert) 458. 1515. — Filmaron (Kraft) 1417. — Galbanumsäure (v. Küylenstjerna) 1418. — V. von Tyrosin in den Beeren des Flieders (Sack u. Tollens) 1617.

Die Menge der in den Kakaobohnen enthaltenen Kakaobutter (Davies u. Mc Lellan) 244. — Fett der Erdbeere (Aparin) 459. — Samen von Palaquium oblongifolium (de Jong u. Tromp de Haas) 837. — Verteilung von Fett u. Strychnin in den Samen von Nux vomica (Gadd, S. C. u. H. W.) 1475. — Zus. des Fettes aus den Früchten der Dipterocarpusarten (Klimont) 1617.

Harz aus Mangifera indica L. (Lemeland) 838. — Die Milch der Castilloa elastica (de Jong u. Tromp de Haas) 1326. — Ursache der Koagulation des Milchsaftes von Castilloa elastica (de Jong u. Tromp de Haas) 1326. — Harz von Cochlospermum Gossypium (Lemeland) 1418.

V. von Pepton in Pflanzensamen (Mack) 959.

Chlorophyll der Seide (Villard) 602.

Stärkegewinnung (Fernbach u. Wolff) 47. — Verseifende Wrkg. des Ricinussamens (Nicloux) 47. — Einw. von Wärme u. Aciditāt auf die Amylase (Petit) 48. 460. — Lipolytische Eigenschaft des Cytoplasmas der Ricinussamen (Nicloux) 184. — Hydrolysierende Eigenschaften des Ricinussamens (Urbain u. Saugon) 184. — Unverträglichkeit des Gummi arabicum beruhend auf seinen oxydierenden Eigenschaften (Bourquelot) 245. — Oxydierende Fermente (Chodat u. Bach) 245. — Gärung der Indigopflanzen (Bergtheil) 845. 546. — Existenz einer oxydierend reduzierend wirkenden Diastase bei den Pflanzen (Abelous) 459. — Eine durch ein indirekt oxydierendes Ferment hervorgerufene Rk. (Bourquelot u. Marchadier) 459. 838 — Rübeninvertase (Gonnermann) 603. 663. — Invertin der Hefe (Hafner) 603. — Hefekatalase (Issajew) 603. — Wrkg. des Cytoplasmas (Lipaseïdins) im keimenden Samen (Nicloux) 603. — Hefeoxydase (Issajew) 663. — Wasserstoffsuperoxydkatalyse einiger Pflanzenextrakte (Liebermann) 881; durch die Fermente des Malzauszuges (Liebermann) 881. — Hefefermente (Shiga) 1327. — Einfluſs der Spaltungsprodd. der Eiweifsstoffe auf die Verseifung der Fette durch das Cytoplasma (Urbain, Perruchon u. Lancon) 1548. — Zerlegung der Fette durch Enzyme (Fokin) 1617, siehe auch: Katalyse S. VIII.

Physiologische Wrkg. der Alkaloide der Jaborandiblätter (Marshall) 846. — Flüchtiges Alkaloid im Pfeffer (Kayser) 546.

Zus. des texanischen Baumwollsaatmehles (Harrington u. Fraps) 245. — Analysen frischer Kastanien; ihr Nährwert u. ihr Düngebedürfnis (Tomei) 846. — Wurzel von Heteropteris pauciflora als Verfälschung der Ipecacuanha (Mannich u. Brandt) 847. — Bestandteile der Chaulmoograsamen; Konstitution der Chaul-

moograsäure (Power u. Gornall) 348. 603. 604. — Heil- u. Nutzpflanzen Brasiliens (Peckolt) 460. 1618. — Bestandteile des Spargels (Winterstein u. Huber) 546. — Intrazellulare Einschlüsse im fleischigen Parenchym gewisser Früchte (Tichomirow) 717. — Chemie des Fliegenpilzes (Heinisch u. Zellner) 909. — Unters. der Gymnemablätter (Power u. Tutin) 1418. — Sellerie (Bamberger u. Landsiedl) 1619.

Pflanzenphysiologie.

Einfluſs des Pfropfens auf die Zus. der Trauben (Curtel) 1060.

Einfluſs der Temperatur auf die Keimung einiger Samen (Todaro) 888. — Ursprung der CO_2 im keimenden Samen (Urbain) 1548. — Zus. u. Stoffwechsel der Keimpflanzen (Schulze u. Castoro) 1745.

Mechanismus des Kreislaufs der Riechstoffe in der Pflanze (Charabot u. Laloue) 48. 663. — Vollständige Extraktion des W. u. der Gase aus dem im Zustand des gehemmten Lebens befindlichen Samen (Becquerel) 461.

Atmungsenzyme der Schimmelpilze (Kostytschew) 48. — Atmung (Maximow) 49. — Gasaustausch zwischen der Atmosphäre u. den von ihren Wurzeln getrennten, im Dunkeln gehaltenen Pflanzen (Berthelot) 134. — Durchlässigkeit der Samenschale getrockneter Samen für die Gase der Atmosphäre (Becquerel) 246. — Atmungskoeffizienten der einzelligen Alge Chlorothecium saccharophilum (Petrascheveky) 663. — B. der Citronensäure durch die Citromyceten (Mazé u. Perrier) 717.

Änderungen in der Zus. der Samen während der Reifung (André) 349. — Änderung der Mineralstoffe während der Reifung der Samen (André) 461.

Assimilation des atmosphärischen N durch einen torfbewohnenden Pilz (Ternetz) 461; von Kohlenmonoxyd durch grüne Pflanzen (Bottomley u. Jackson) 718; einiger Kohlenstoffverbb. durch höhere Pflanzen (Mazé u. Perrier) 997. — Assimilationsvorgänge (Euler) 1327. — Assimilation der CO_2 (Löb) 1540. — Zers. der CO_2 unter dem Einfluſs des Lichtes (Bach) 1619.

R. und Wiederverarbeitung von Glykogen durch niedere pflanzliche Organismen (Heinze) 547. — Aufeinanderfolgende Zustände der pflanzlichen Substanz (Charabot u. Hébert) 1549. — B. von Indol u. Bestäubung (impollinazione) von Visnea Mocanera (Borzi) 49. — Verteilung organ. Substanzen in der Orangenblüte (Charabot u. Laloue) 349. 784.

Physiologische Vertretbarkeit gewisser Elemente (Bokorny) 246.

Kann Kaliumbromid Reizwrkg. auf Pflanzen ausüben (Aso) 49. — Können Thor- u. Cersalze eine Reizwrkg. auf phanerogame Pflanzen ausüben? (Aso) 49. — Reizwrkg. von Jod- u. Fluorverbb. auf Ackerpflanzen (Aso u. Suzuki) 50. — Widerstandsfähigkeit verschiedener Samen gegen die Einw. von absolutem A. (Becquerel) 50. — Beziehung von Massenwrkg. u. physikalischer Affinität zur Toxizität (Dandeno) 246. — Einfluſs von Mn-Salzen auf Lein (Fukutome) 247. — Einfluſs des Mn auf Waldbäume (Loew u. Honda) 247. — Anregende Wrkg. von Li- u. Cs-Salzen auf Phanerogamen (Nakamura) 247; von Zn-, Co- u. Ni-Salzen auf Pflanzen (Nakamura) 247. — — Einw. von Nitroprussidnatrium auf Pflanzen (Bahadur) 248. — Behandlung v. Feldfrüchten mit Reizstoffen (Loew) 248. — Verh. von Guanidin zu Pflanzen (Kawakita) 248. — Giftigkeit der Cr-Verbb. gegen niedere Pilze, bes. gegen Saccharomyceten (Pozzi-Escot) 350. — Bedeutung der Kalk- u. Magnesiasalze für die Pflanzenernährung (Gössel) 1157. — Mykorhizen (Möller) 1157.

Wrkg. der Anästhetica auf die Quellen von n-Strahlen (Becquerel) 50; von n_1-Strahlen (Meyer) 134. — Einw. von Ra auf Mikroorganismen (Green) 248; von n-Strahlen auf die biologischen Erscheinungen (Lambert u. Meyer) 850.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Autolyse tierischer Organe (Levene) 1419. — Zustand des W. in den Geweben (Du Bois-Reymond) 1661.

Kalkgehalt tierischer Organe (Toyonaga) 249. — Herkunft des normalen Arsens beim Menschen aus den Nahrungsmitteln (Gautier u. Clausmann) 604. — V. von As in den normalen Geweben (Segale) 959. — Lokalisierung des Jods bei der afrikanischen Schildkröte (Doyon u. Chenu) 1061. — Aufnahme von As in menschlichen Nahrungsmitteln (Gautier u. Clausmann) 1745.

Dissociationsspannung des Oxyhämoglobins im menschlichen Blute (Loewy) 135. — Normales Glycerin des Blutes (Nicloux) 135. — Studium der Toxine u. Antitoxine u. das Lackfarbenwerden roter Blutscheiben (Koeppe) 350. — Blut der Haie. Giftige Wrkg. des Serums von Zitterrochen (Gley) 462. — V. von Al-

bumosen im Blut (Abderhalden u. Oppenheimer) 664. — Leukocyten u. Blutgegerinnung (Krüger) 664. — Physikal. Verwandtschaft zwischen Chloroform u. Blut (Waller) 664. — Guajakreaktion des Blutes (Liebermann) 882. — Einfl. von Nahrungs- u. Blutentziehung auf die Zus. des Blutplasmas (Githens) 1241. — Verbb. im Blute, welche mit Naphtalinsulfochlorid reagieren (v. Bergmann) 1475. — Bedeutung des Reststickstoffs des Blutes für den Eiweifsstoffwechsel (v. Bergmann u. Langstein) 1475. — Veränderungen der Glukolyse in den Blutgefäfsen (Lépine u. Boulud) 1549. — Viskosität des Blutes (Burton-Opitz) 1662.

Polyvalente antitoxische Sera (Calmette) 135. — Antitryptische Wrkg. des normalen Blutserums (Cathcart) 1662.

Deutung der Agglutinierungsvorgänge (Biltz) 136. 1350. — Agglutination der roten Blutkörperchen durch kolloid. Ferrihydrat, NaCl u. verschiedene Sera (Girard-Mangin u. Henri) 462. — Hämagglutinine (Bexheft) 909. — Mechanismus der Bakterienagglutination durch Gelatine (Weil) 1745.

Scheidevermögen der Niere bei Blutentzug u. Wirkungsweise der Diuretica (Asher u. Michaud) 1662.

Autolyse der Stierhoden (Mochizuki u. Kotake) 1662.

Gallen von Moschusochsen (Hammarsten) 1663.

Wiederbelebung der Gehirnzentren (Müller u. Ott) 547. — Quantitative chem. Analyse des Gehirns (Koch) 997.

Selbstspaltung roher tierischer Fette (Pastrovich) 350.

Kohlehydratgruppe des Serumglobulins, Serumalbumins u. Eieralbumins (Langstein) 462. 605; (Abderhalden, Bergell u. Dörpinghaus) 605.

Alkoholgehalt tierischer Organe (Landsberg) 462.

Cerebron (Thierfelder) 1550.

Chemisch gebundenes Glykogen in den Organen (Loeschcke) 250. — Ultramikroskopische Beobachtungen bei Lsgg. von reinem Glykogen (Biltz u. Gatin-Gruzewska) 1242. 1419.

Brenztraubensäure unter den Spaltungsprodd. der Proteïnstoffe (Mörner) 664. — Blausäure u. ihr toxikologischer Nachweis (Ganassini) 718. 1663.

Bildet Mucoid mit anderen Proteïden Verbb.? (Posner u. Gies) 1419.

Bedeutung der Gewebe als Wasserdepôts (Engels) 665. — V. von Taurin in den Muskeln von Weichtieren (Mendel) 1242. — Einfluſs von Alkalisalzen auf den Ruhestrom des Froschmuskels (Höber) 1663.

Melanotische Pigmente (Wolff) 665. — Fetthaltige Pigmente (Sehrt) 997.

Kalorimetrie des Harnes (Farkas u. Korbuly) 1242. — Toxin des Harns (Zuco) 1242. — Milchsaftartiger Harn (Gallois) 1419.

Anpassungsvermögen des Pankreas (Bainbridge) 351. — Zus. des Pankreassaftes (de Zilwa) 547. — Milz u. Pankreas (Prym) 1243 — Physiologische Bedeutung der Langerhansschen Inseln im Pankreas (Diamare u. Kuliabko) 1329. — Übergang der natürlichen Mischung des Pankreas-, des Darmsaftes u. der Galle in den Magen (Boldireff) 1475. — Verbrauch der Pankreasdrüse von O (Barcroft u. Starling) 1663.

Kann der Dünndarm stearinsauren Kalk resorbieren? (Knauer) 719.

Serumhüllen der Milchkügelchen (Völtz) 250. — Elektr. Widerstand der Milch (Petersen) 606. — Nichtexistenz der Eiweifshülle der Fettkügelchen in der Milch (Bonnema) 1243. — Pepsinsalzsäurelöslichkeit der Milch u. der Kaseïne (Zaitschek) 1243. — Kryoskopie der Frauenmilch (Barthe) 1746. — Acidität der Kuhmilch (Hanne) 1746.

Umwandlung des Trypsinzymogens in Trypsin (Hekma) 136. — Nichtexistenz des Philothions, einer angeblich S-reduzierenden Diastase (Abelous u. Ribaut) 250. — Geschwindigkeit der Peroxydaserk. (Bach u. Chodat) 352. — Hemmender Einfluſs fremder Moleküle bei der Wrkg. der Histozyme u. Fermente auf Amide u. Glykoside (Gonnermann) 352. — Autolytische Zers. v. Organen (Lane-Claypon u. Schryver) 548. — Oxydative Leistungen der tierischen Gewebe (Medwedew) 548. — Wirkungsweise des esterspaltenden Ferments (Lipase) der Leber (Magnus) 665. — Herkunft der autolytischen Fermente (Matthes) 666. — Tierische Laktase (Bierry u. Gmo-Salazar) 719. — Wasserstoffsuperoxyd. Katalyse mit Extrakten tierischen Ursprungs (Liebermann) 882. — Fermentative Harnstoffbildung (Kossel u. Dakin) 1259. — Harnsäurebildung in Gewebsausztigen (Schittenhelm) 960. — Kohlehydratverbrennung (Cohnheim) 998. — Arbeit der Zymase u. Endotryptase in den abgetöteten Hefezellen (Gromow u. Grigoriew) 998. — Guanase (Jones u. Partridge) 998. — Rkk. des oxydierenden Enzyms der Kuh- u. Frauenmilch (Utz) 1000. — Philothion (de Rey-Pailhade) 1157. — Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Enzyme (Vandevelde) 1244. — Proteolytische Enzyme der Milch (Vande-

velde, de Waele u. Sugg) 1244. — Gehalt an eiweifs- u. stärkelösenden Enzymen verschiedener Milcharten (Zaitschek) 1244. — Proteolytische und milchkoagulierende Wrkg. verschiedener Verdauungssäfte (Pawlow u. Parastschuk) 1329. — Fettspaltendes Ferment des Darmsaftes (Boldireff) 1476. — Fermentwirkung u. Fermentverlust (Reichel u. Spiro) 1476. — Tyrosinase der Goldfliege (Gessard) 1550. — Zuckerbildendes Ferments der Leber (Röhmann) 1663. — Blutserumdiastasen u. Antidiastasen (Ascoli u. Bonfanti) 1747. — siehe auch: Katalyse, S. VIII.

Anwendbarkeit der Gesetze des chem. Gleichgewichts auf Gemische von Toxin u. Antitoxin (Nernst) 3. — Toxine u. Antitoxine des Ricins u. Antiricins (Madsen u. Walbum) 606. — Genitalgifte bei verschiedenen Tieren (Loisel) 1061. — Toxische aus Schildkröten u. Hühnereiern extrahierte Substanzen (Loisel) 1158. — Gift der Bienen (Phisalix) 1158. — Toxine u. Antitoxine. Diphtheriegift (Arrhenius u. Masden) 1420. — Anwendung reduzierbarer Farbstoffe beim Studium der Verteilung von Giften (Herter) 1420. — Neuer Giftstoff (Palmans) 1550. — Serumtherapie vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte (Arrhenius) 1551; (v. Dungern) 1663.

Ursprung der normalen Kotstoffe (Oefele) 136. — Zus. der Fäces bei verschiedener Nahrung (Schierbeck) 358; normalen Kotes (Oefele) 838. — Vergleichstabellen über den Gehalt des menschlichen Kotes an Ä.-löslichen Substanzen (Oefele) 1664.

Molekulare Konzentrationsverhältnisse u. chem. Zus. der Transsudate u. Exsudate (Bodon) 1244.

Unters. der Eier von Acanthis vulgaris, Risso (Zdarek) 462.

Tierphysiologie.

Aufnahme von W. u. Salz durch die Epidermis; Hygroskopizität einiger Keratingebilde (Filehne u. Biberfeld) 251. — Wesen des chem. u. elektr. Reizes (Mathews) 1420. — Salziger Geschmack u. Geschmack der Salze (Sternberg) 1552. — Die an aseptisch aufbewahrten Organen auftretenden, morphologischen Veränderungen in ihren Beziehungen zur Autolyse (Dietrich) 1552.

Natur der Legg., in welchen sich die Seeigeleier zu entwickeln vermögen (Loeb) 548. — Einfl. der Kohlehydrate auf die Entw. der Mucorineen (Dauphin) 1061. — Heterogene Hybridisation bei Echinodermen (Loeb) 1245. — Chem. Unters. der Entw. des Ovarialeies u. des Embryos der Ringelnatter (Sommer u. Wetzel) 1552.

Befruchtung, künstliche Parthenogenese u. Cytolyse des Seeigeleies (Loeb) 354.

Größe des Albuminbedürfnisses bei der Ernährung des Menschen (Labbé und Morchoisne) 354. — Bedeutung der Mineralstoffe für die Ernährung von Hühnern (Wheeler) 354. — B. u. Ausscheidung von Harnstoff bei der menschlichen Ernährung (Labbé u. Morchoisne) 462. — Inulin als Nährmittel von Diabeteskrankheiten u. a. (Teyxeira) 1245. — Biologische Kenntnis des Fe (Baldoni) 1476.

Respiratorischer Gaswechsel vom Meerschweinchen auf dem Gipfel des Monte Rosa (Aggazzotti) 354. — Abnahme der Empfindlichkeit für die eingeatmete CO_2 bei der barometrischen Depression (Mosso) 354. 463. — Schnelligkeit des Gaswechsels in den Lungen, Dauer der Rk. für eingeatmete CO_2; aktive Ausatmung (Mosso) 355. — Das Atmen in einer Luft, dessen O-Gehalt beträchtlich erniedrigt ist, wird von keiner Art intraorganer Verbrennung, gemessen an den respiratorischen Gasaustausch, begleitet (Tissot) 463. — Aerobe u. anaerobe Atmung der Eier (Stěpánek) 548. — Verminderung der CO_2 in den Lungenalveolen (Aggazzotti) 999. — Einfl. der barometrischen Depression auf die partiale Tension der CO_2 u. des O in die Lungenalveolen (Aggazzotti) 1158. — Abhängigkeit des O-Verbrauchs v. dem O-Gehalt in der einzuatmenden Luft (Schaternikoff) 1553. — Verhalten des O im centralen u. peripheren Nervensystem (Verworn) 1664.

Zerstörung des Adrenalins im lebenden Tier (Weifs u. Harris) 549. — Chem. Bindung u. Wrkg. des resorbierten Phosphors im Körper (Plavec) 719. — Stündliche Veränderung der Menge des Hämoglobins u. der Zahl der Blutkörperchen (Ward) 1421.

Injektion von Phloridzin bei der Milchkuh (Porcher) 464. — Milchbildung (Hildebrandt) 666. — Übergang von Heilmitteln in die Milch (Van Itallie) 666. Einfluss des Nahrungsfettes u. anderer Futterbestandteile auf d. Milchproduktion (Morgen, Beyer u. Fingerling) 1159. — Übergang des Nahrungsfettes in die Milch (Caspari) 1664.

Schicksal des Kaliummyronats im tierischen Organismus (Kastle u. Mac Caw) 1476.

Einfl. des Pankreas auf den Eiweifsabbau (Bergell u. Blumenthal) 667. — Gefärbter Urin infolge subkutaner Injektion von Skatol (Porcher u. Hervieux) 909. —

Einfl. äufserlicher Blutungen auf chem. Änderungen im Organismus (Hawk u. Gies) 910. — Gefrierpunkts- u. Leitfähigkeitsbest. des Harns in einigen pharmakologischen Ergebnissen (Dreser) 960. — Harn u. Stoffwechsel der Herbivoren. V. von Allantoin. Indikanbest. (Salkowski) 960. — V. von Heteroxanthin im normalen Hundeharn (Salomon u. Neuberg) 1421.

Sekretion von S. durch die Niere (Cushny) 549. — Ausscheidung von Strontium (Mendel u. Thacher) 784. — B. von Zucker in der Niere bei dem mit Phloridzin behandelten Hund (Lépine und Boulud) 1160. — Fettsynthese am überlebenden Organ (Hagemeister) 1421. — Nierenfunktion nach Nephrektomie (Schilling) 1477.

Schicksal von Salzlsgg. im menschlichen Magen (v. Rzentkowski) 719.

Blutverlust bei Menstruation (Hoppe-Seyler, Brodersen u. Rudolph) 1421. — B. von Zucker bei künstlicher Durchblutung der glykogenfreien Leber (Embden) 1477. — Auftreten einer flüchtigen, jodoformbildenden Substanz bei Durchblutung der Leber (Almagia u. Embden) 1478. — Fettbildung (Rosenfeld) 1553.

Zus. u. periodischer Wechsel der Zus. von Fischarten (Lichtenfelt) 549. — Ausnutzung von pflanzlichen Proteïden durch den tierischen Organismus (Rockwood) 1422.

Ursachen der natürlichen Immunität von Vipern u. Nattern (Phisalix) 464.

Endprodd. der Selbstverdauung tierischer Organe (Levene) 137. — Resistenz von genuinem Eiweifs gegenüber der tryptischen Verdauung im tierischen Organismus (Rosenberg u. Oppenheimer) 251. — Hemmung der Pepsinwirkung durch Salze (Schütz) 251. — Selbstverdauung von Nukleoproteïden (Jones) 607. — Bedeutung der Bitterstoffe für die Verdauung (Borissow) 667. — S-Gehalt der Verdauungsprodd. des Kaseïns (v. Moraczewski) 667. — Verdauung des Pepsins (Herlitzka) 784. — Verdaulichkeit von Bindegewebsmukoiden in Pepsinsalzsäure (Posner u. Gies) 999. — Schutzwert der Proteïde auf Trypsin (Vernon) 1160. — Wrkg. eines Überschusses von kohlensaurem Kalk im Futter auf die Ausnutzung der Futterbestandteile (Volhard) 1161. — Verdaulichkeit des Chitins u. Nährwert der Insekten (Zaitschek) 1245. — Verh. der Kohlehydrate bei der Autolyse (Neuberg u. Milchner) 1422. — Periodische Tätigkeit der Verdauungsapp. aufser der Verdauungszeit (Boldireff) 1665.

Veränderung in der Ausscheidung von N, H_2SO_4 und H_3PO_4 nach geringer Vermehrung der Eiweifsnahrung (Hawk u. Chamberlain) 137. — Einw. von Diuretika auf Urin bei salzarmer Nahrung (Haskins) 138. — Sekretionsgeschwindigkeit des Pepsins beim Hunde (Herzog) 138. — Verh. der Mekonsäure, Komensäure u. Komenaminsäure im tierischen Organismus (Tuschnow-Philipoff) 138. — Eiweifssynthese im Tierkörper (Lesser) 139; (Löwi) 139. — Ausscheidung v. Na_2SO_3 u. aldehydschwefligsaurem Natrium beim Hunde (Sonntag) 139; von Menthol durch die Galle (Bial) 355. — Schicksal aromat. SS. bei der Alkaptonurie (Neubauer u. Falta) 607. — Verh. der Asparaginsäure im Organismus (Salkowski) 961. — Schicksal des Glykokolls im Organismus des Hundes bei intravenöser Einverleibung (Salaskin u. Kowalevsky) 999. — Einfl. des Fastens u. der Ernährung auf den respiratorischen und Stickstoffwechsel (Pembrey u. Spriggs) 1161. — Stoff- u. Energieumsatz eines künstlich ernährten Säuglings (Tangl) 1246; im bebrüteten Forellenei (Tangl u. Farkas) 1246. — Ausscheidungsgröfse per os, subkutan u. intravenös eingeführter Harnsäure beim Kaninchen (Bendix u. Schittenhelm) 1329. — Fütterungsverss. mit durch Pankreatin, durch Pepsinsalzsäure plus Pankreatin u. durch S. hydrolysiertem Kaseïn (Abderhalden u. Rona) 1423. — Beziehung der Autolyse zum Eiweifsstoffwechsel (Wells) 1423. — Verh. von Laktose u. Galaktose bei Hunden (Luzzatto) 1515. — Bedingungen der Acetonbildung im Tierkörper (Satta) 1515. — Phosphorstoffwechsel (Meyer) 1553.

B. von Zucker aus Eiweifs u. Fett im tierischen Körper (Pflüger) 355.

Beziehung zwischen Lösungstension, Atomvolumen u. physiol. Wrkg. der Elemente (Matthews) 139; zwischen Ionen u. Cilienbewegung (Lillie) 140; zwischen Zersetzungstension der Salze u. ihren antifermentativen Eigenschaften (Mc Guigan) 140. — Einw. von KW-stoffdämpfen auf tierische Mikroben u. Insekten und die antiseptische Rolle der Sauerstoffüberträger (Berthelot) 141; gewisser Salze auf die Nierenexkretion mit besonderer Berücksichtigung d. Glykosurie (Brown) 141. — Antogonismus zwischen Alkaloiden u. Salzen (Fischer) 141. — Einw. von Na_2SO_3, von aldehyd- u. acetonschwefligsaurem Natrium u. anderen Stoffen auf Kaulquappen (Franz) 141. — Gemeinsame Einw. von Pilocarpin u. Atropin auf die sich entwickelnden Embryone des Seeigels u. Seesterns (Sollmann) 141. — Pharmakologische Wrkgg. der organ. gebundenen schwefligen Säuren u. des

Na_2SO_3 (Rost u. Franz) 142. — Physiol. Verhalten von Kampferderivv. (Brühl) 223. — Wrkg. d. Kaliumsalze auf d. Herz u. die Gefäße von Säugetieren (Braun) 550. — Verhalten der Diaminopropionsäure im Tierkörper (Mayer) 608. — Alaninfütterungsverss. am pankreaslosen Hunde (Embden u. Salomon) 668. 1515. — Alkylsynthese nach Thioharnstoffaufnahme (Pohl) 668. — Physiol. Wrkgg. carbocyklischer SS. (Přibram) 668; Wrkg. der Curarealkaloide (Babák u. Chodounský) 720. — Verhalten des Akridins im Organismus des Kaninchens (Führer) 720. — Wrkg. gewisser Antiseptika (Toluol etc.) auf das Pepsin (Grober) 720. — Physiol. Wrkg. des A. in grofsen Höhen (Mosso u. Galeotti) 838. — Ursache der pharmakol. Wrkg. der Jodate, Bromate, Chlorate, anderer oxydierender Substanzen und einiger organ. Drogen (Mathews) 910. — Einfl. der Stromata u. der Fl. lackfarbener Blutkörperchen auf die Produktion von Hämolysinen und Agglutininen (Stewart) 911. — Zusammenziehbarkeit des Protoplasmas. Wrkg. des Amylenchlorhydrats auf die Wimperbewegung (Launoy) 1061. — Einw. von O auf das Endothelium der Cornea (Ballot) 1162. — Wrkg. der Abführmittel u. Hemmung der Wrkg. durch Ca-Salze (Mac Callum) 1246. — Hemmender Einfl. von Kaliumchlorid auf das Herz (Martin) 1424. — Wrkg. des Suprarenalextraktes auf die Pupille des Frosches (Meltzer u. Meltzer-Auer) 1424. — Beeinflussung des Vaguscentrums durch das Kaffeïn (Swirski) 1424. — Einw. der Kobalt-, Rhodium- u. Chromammoniakverbb. auf den tierischen Organismus (Bock) 1515. — Einw. von Hexamminkobaltchlorid auf die motorischen Nerven (Bock) 1517. — Wirkungsgrad der Alkohole auf Seeigeleier (Führer) 1517. — Betain (Velich) 1553. — Wrkg. einatomiger Alkohole auf einfache Organe (Grützner) 1665. — Einw. des Hypophysenextraktes auf das Herz u. die Blutzirkulation (Herring) 1665.

Physiol. Einw. des Ra auf die Opalina ranarum (Veneziani) 142; physiol. Wrkg. der Emanation des Ra (Bouchard, Curie u. Balthazard) 464; (Salomonsen u. Dreyer) 464; (London) 549; (Dorn und Wallstabe) 1162; des Höhenklimas (Bürker) 669. — Kalidemarkationsstrom und dessen Beeinflussung durch Kolloide (Mostinsky) 1425.

Schicksal des Pb im Organismus, Therapie des Saturnismus u. Vermeidung der Bleigefahr (Blum) 142. — Cyanhämatin (Marx) 148. — Einfl. von Adrenalinvergiftung auf die Leber (Drummond u. Paton) 355. — Vergiftung nach dem Genusse arsenikhaltigen Brotes (Kržišan u. Plahl) 464. — Toleranz von Kaninchen gegen Nikotin u. Verschiedenheit der tödlichen Dosis bei alten u. jungen Meerschweinchen (Hatscher) 785. — Tödliche Konzentration von SS. und Basen gegenüber Paramoecium aurelia (Barratt) 838.

VI. Gärungschemie und Bakteriologie.

Bedeutung der gärungsphysiol. Forschung für die Praxis (Prior) 911. — Bakterizide Eigenschaften des Saftes der Eingeweidewürmer (Jammes u. Mandoul) 1329.

Darst. von Nährböden u. Bakterienzüchtung (Hesse) 50. — Verteilung der Bakterien im italienischen Granakäse (Gorini) 252. — Fungicide Wrkgg. von Pilzkulturen (Kozai u. Loew) 252. — Pyocyanolysin (Loew u. Kozai) 252.

Histologische u. chem. Veränderungen der Leinstengel unter Einw. der Mikroben d. Pektin- u. Zellulosegärung (Omelianski) 51. — Zymase u. alkoh. Gärung (Mazé) 465. — Selbsterhitzung des Heues (Boekhout u. de Vries) 1330. — Entstehung des Glycerins bei der alkoh. Gärung (Seifert u. Reisch) 1330. — Verhalten der Eiweifsstoffe bei der alkoh. Gärung (Iwanoff) 1331. — Ursprung der Fuselöle (Emmerling) 1577.

Gärverss. mit Preßsaft aus obergäriger Hefe (Harden u. Young) 51. — Verhalten einiger Kulturheferassen bei verschiedenen Temperaturen (Henneberg) 52. 1062. — Gaswechsel abgetöteter Hefe (Telesnin) 550. — Einfl. des Bauerschen Extraktes auf die Gärkraft der Hefe (v. Bandowski) 912. — Einw. von Alkali- und Erdalkalisalzen auf die lebende Substanz (Paulesco) 912. 1061. — Bestandteile der Hefe (Hinsberg u. Roos) 1062. — Oberhefe (Van Hest) 1063. — Gärung u. Atmung von Hefearten in Rollkulturen (Leschtsch) 1330; abgetöteter Hefe (Warschanzky) 1331. — Unterss. über Atmung u. Atmungsenzyme der Hefe (Grüfs) 1577.

Ammoniumthiocyanat u. Thioharnstoff als

Stickstoffquellen für Pilze u. Mikroorganismen (Kastle u. Elvove) 54. — Systematik der Saccharomyceten (Hansen) 1331. — Thermolabile Stoffwechselprodd. als Ursache der natürlichen Wachstumshemmung der Mikroorganismen (Eijkman) 1747. — Bakterieller Ursprung der vegetabilischen Gummis (Smith) 1748.
Einfl. hoher Temperaturen auf Tuberkelbacillen in der Milch (Barthel u. Stenström) 1748.
Bedeutung der streng anaeroben Buttersäurebacillen für den Reifungsprozefs der Hartkäse (Rodella) 252. — Blähung im Edamer Käse (Boekhout u. de Vries) 253. — Mikroben des Nukamiso (Sawamura) 253. — Anhäufungsverss. mit denitrifizierenden Bakterien (Van Iterson jr.) 465. — Schleimbildender Organismus aus Bakterium Güntheri (Burri) 550. — Bacillus methylicus (Loew) 550. — Bakteriologische Unters. über Bacillus oleae (Schiff) 551. — Entw. des Black Rot (Viala u. Pacottet) 918. — Eine die Gelatine verflüssigende Milchsäurebakterie (Boekhout u. de Vries) 1332. — Einfl. der Nahrung von verschiedenen Kohlehydraten auf die Entw. der Schimmelpilze (Nikolski) 1332. — Eisenbakterien (Schorler) 1332. — Nitrifizierende Mikroorganismen der Filterkörper biolog. Abwässerreinigungsanlagen (Schultz-Schultzenstein) 1333. — Bacillus typhi abdominalis u. Bacterium coli commune (Duchâček) 1748. — Filtrierbarkeit der Geifseln der Bakterien (Rossi) 1749.
Keimtötende und entwicklungshemmende Wrkgg. von Alkoholen der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Amylreihen (Wirgin) 55. — Sterilisierung von Kork (Bordas) 254. — Einw. der Vanadinsäure auf Mikroorganismen (Bokorny) 465. — CaS gegen die Flachsseide und andere dem Ackerbau schädliche Parasiten (Garrigou) 465. — Hämolyse bei experiment. Infektionen (v. Wunschheim) 1620.
Prüfung von in W. l. Desinfektionsmitteln auf Mikroorganismen (Zikes) 1063. — Prüfung einiger „Antiseptika" (Bokorny) 1579.

VII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Aufnahme von Blei durch W. (Guldensteeden-Egeling) 669. — Brunnenverunreinigungen (Bömer) 722. — Beurteilung von Trink- u. Abwasser nach der chem. Analyse (König) 720. — Beurteilung des W. vom bakteriologischen Standpunkte (Emmerich) 721. — Chemie des W., sowie der natürlichen u. künstlichen Mineralwässer (Goldberg) 1425.
Analyse von Mineralwässern Ungarns (Neumann) 1247.
Flufsschlamm-Unterss. (Marsson) 1247. — siehe auch: Wasserreinigung S. L.
Desinfektionswrkg. des Ozons (Spitta) 1579.
Nahrungsmittelchemie 1902 u. 1903 (Fendler) 356; 1903 u. 1904 (Rühle) 918. 1749. — Gebrauch von Aluminiumblättern zum Einwickeln von Nahrungsmitteln (Riche) 466. — Nachw. des Arsens in Nahrungsmitteln (Bordas) 669. — Einfluss der Sterilisation der Nahrungsmittel (Charrin) 1063. — Fortschritte in der Ernährungstherapie vom chem. Standpunkte (Aufrecht) 1247.
Bräunen u. Schäumen von Butter u. Margarine beim Braten (Fendler) 254. — Beschaffenheit u. Menge der beiden Kärntner Haupt-Landesrassen (Svoboda) 254. — Zus. der Milch (Richmond) 356. — Verfälschung von Milch (Imbert, Cellier u. Ros) 839. — Fälschung von Milch durch fremde Fette (Roche) 839. — Keimfreie Milch durch Elektrizität (Guarini) 1063. — Büffelmilch (Windisch) 1064. — Einfluss, den der Gesundheitszustand des Milchtieres auf den Erstarrungspunkt der Milch ausübt (Guiraud u. Lasserre) 1162. — Pasteurisierte Milch (Swellengrebel) 1334.
Stärke als Zusatz zu Margarine zwecks Kenntlichmachung derselben (Gilson) 56. — Mit Kokosfett hergestellte Margarine (Fendler) 254. — Unters. von Butter auf Verfälschung mit anderen Fetten (Van der Wal) 669. — Physik. Konstanten der Margarine (Russell u. Kirkham) 722. — Beurteilung der holländischen Butter (Grofsmann u. Meinhard) 913. — Haltbarkeit der Margarine (Kraus) 1163. — Einfluss der Darst., Verpackung u. des NaCl-Gehaltes der Butter auf ihre Haltbarkeit (Kraus) 1163. — Ursache der Zers. bei in Büchsen verpackter Butter (Rogers) 1334. — Zus. einiger als Margarinezusätze empfohlener Präparate (Fendler) 1579. — „Anormale" Butter (Reinsch) 1579.
Leberthran u. andere Fischöle (Liverseege) 722. — B. der freien Säure u. Ranzigwerden der Olivenöle (Marcille) 1064.

— Fettes Öl der Samen von Carthamus tinctorius (Safloröl) (Fendler) 1248. — Olivenkernöl (Passerini) 1247.
Fortschreitende Reifung der Käse (Lindet u. Ammann) 357. — Die Kälte, ein Mittel gegen das Anschwellen des Käses (Spallanzani) 357. — Bestandteile des Emmenthaler Käses (Winterstein) 466. — Käsereifungsfrage (Winkler) 551. — Chem. Veränderungen beim Säuern der Milch (Van Slyke u. Hart) 1000. — Künstliche Verdauung einiger Kaseïn- u. Parakaseïnverbb. (Van Slyke u. Hart) 1000.
Kalkeier (Rószényi) 467. — Zus. des Enteneies mit Rücksicht auf seine Verwendung bei der Herst. von Eierteigwaren (Lührig) 839.
Sarcinakrankheit des Bieres u. ihre Erreger (Will u. Braun) 839. — Kohlensäurebindung, Viskosität u. Schaumhaltigkeit (Mohr) 840. — Sarcinafrage (Claussen) 1065. — V. von schwefliger S. im Bier (Graf) 1248. — Bieranalyse (Grimaldi) 1248.
Schweflige S. im Wein (Kerp) 56. — Gebundene schweflige SS. (Kerp) 57. 59. — Sterilisol (Aschoff) 148; (Schüle) 467. — Formaldehyd im Wein (Mallmann) 143. — „Teroldego" u. dessen chem. Zus. (v. Gramatica) 358. — Enzyme in kranken Weinen (Mazé u. Pacottet) 358. — Beurteilung der Naturreinheit von Weinen auf Grund der chem. Analyse (Schindler) 358. — V. von Lecithin im Wein (Rosenstiehl) 722. — Veränderungen der Zus. der Weine durch Behandeln mit einigen Schönungsmitteln (Windisch u. Roettgen) 1065. — Einw. von Ameisensäure auf in Most u. Wein vorkommende Mikroorganismen (Seifert) 1163. — Analyse von Weinen aus Norditalien (Mensio u. Levi) 1248. — Phosphorsäure in Weinen Norditaliens (Mensio) 1249. — Nitratgehalt der Rebenbestandteile (Metelka) 1580. — Gehalt der Süd- u. Süfsweine an K_2SO_4 (Mathieu) 1749.
Branntweine aus Wein (Laboratoire municipal de Paris) 255. — Edelbranntweine (Windisch) 1750.
Verluste beim Fleischkochen (Grindley u. Mojonnier) 143. — N-haltige Bestandteile des Fleisches (Grindley) 1335.
Zeolith, ein neues Fleischkonservierungssalz (Matthes) 840. — Die Xanthenkörper der Hefenextrakte (Micko) 913.
Pilzsaucen (Liverseege) 723. 1164. — Veränderungen des Spargels beim Aufbewahren in W. (Windisch u. Schmidt) 1336. — Konserven mit Heizvorrichtung (Buttenberg) 1337. — Bataten (Süfskartoffeln) (Bernegau) 1425. — Veränderungen von Eikonserven beim Altern (Wintgen) 1750.
Zustand der Stärke im altbackenen Brot (Roux) 255.
Chem. Zus. des Kaffees u. der Kaffeeersatzstoffe (Ducháček) 723.
Glasur für Schokoladen (Jean) 724.
Weizenmehle (Stein) 552. — Konservierung der Mehle durch Kälte (Balland) 1001. — Acidität des Getreides von Orléansville (Sarthou) 1249. — Physik.-chem. Unterss. über das Gersten- u. Malzkorn (Brown) 1620. — Gerbstoff des Gerstenkorns (Seyffert) 1620. — Sind die Getreidekörner alkalisch oder sauer? (Boidin u. Woussen) 1751.
Zimt (Hanuš) 467. — Verfälschung des Pfeffers durch Leguminosensamen (Collin) 1425. — Sog. Pfeffersalz (Collin) 1426. — Zus. u. Fälschung von gemahlenem Senf (Leach) 1620. — Zus. von Curcuma (Leach) 1621.
V. von schwefliger S. in Dörrobst u. anderen Lebensmitteln (Schmidt) 59. — Analyse des Johannisbrotes (Balland) 553. — Verw. von SO_2 als Konservierungsmittel. Beurteilung geschwefelten Dörrobstes (Beythien) 723. — Chemie der Obstarten (Windisch u. Boehm) 1337.
Darst. haltbarer blanker Fruchtsäfte (Kühn u. Lentz) 1272*. — Marmeladenindustrie (Hotter) 1580.
Tabakchemie (Kissling) 144.
Analyse alkohol. Getränke der Bevölkerung Indiens (Mann) 60. — Nährpräparate (Jolles) 669. — Makrobion (Beythien) 1065. — Lösliche Saccharinverb. (Gigli) 1751.
Verfälschung von Citronenöl (Bertè) 358. — Identifizierung u. Verfälschung einiger Preſskuchen (D'Ippolito) 553. — Verfälschung von Speiseteig (Grimaldi) 554; von Leinkuchen (Visser) 670. — 7. Jahresbericht der landwirtsch. Versuchsstation des Staates Connecticut (Jenkins) 840. — Bericht des städtischen Laboratoriums von Lille (Bonn) 1751.

VIII. Medizinische Chemie.

Alloxurbasen in aseptischem Fieber (Mandel) 144. — Nierenunters. mit Berücksichtigung des histologischen Bildes (Orgler) 144. — Stoffwechsel bei Chlo-

rose (Vannini) 144. — Wirkung des mittels intraperitonealer Injektionen von Nukleoproteïden der Leber hepatotoxisch gemachten Blutes (Bierry u. Mayer) 467. — Benze-Jonessche Albumosurie (Patein u. Michel) 467. — Proteolytisches Ferment im Blute bei Leukämie (Erben) 468; (Schumm) 1478. — Fütterungsverss. mit Cholalsäure bei Cystinurie (Simon u. Campbell) 468. — Autolyse und fettige Degeneration (Waldvogel) 468. 1003. — Acidose beim Phlorhydzindiabetes des Hundes (Baer) 914. — Chemie bösartiger Gewächse (Beebe) 914. — Phosphorsäuregehalt der Cerebrospinalfl. bei Krankheiten (Donath) 914. — Nachweis von Cholin bei Epilepsie (Mansfeld) 914; Donath) 1478. — Ergebnisse der Kryoskopie für die Medizin (Schröder) 1001. — Wirkungsweise des Radiums bei Carcinom (Neuberg) 1002. — V. von Aminosäuren im Harn, vorzugsweise bei Gicht (Ignatowski) 1003. — Quecksilbercyanid u. -oxycyanid zur Desinfektion chirurgischer Instrumente (Richaud) 1162. — Einfluſs der Laktation auf den Widerstand des Organismus gegen krankmachende Stoffe (Charrin u. Vitry) 1478. — Morphinglucosurie (Luzzatto) 1478. — Pentosurie mit Ausscheidung von optisch-aktiver Arabinose (Luzzatto) 1478. — Phosphaturie und Calcariurie (Tobler) 1478. — Verwendung physiol. Katalysatoren als Heilmittel (v. Poehl) 1751. Darst. von Baumwollfaser für chirurgische Zwecke (Kilmer) 1752.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Pharmakologie des S (Heffter) 145. — Pharmakologische Unterss. über Corydalisalkaloide (Peters) 145. — Gehalt der Abführdrogen an Oxymethylanthrachinonen (Tschirch) 1003. — Therapeutische Wrkg. von Stoffen im statu nascendi (Tommasi) 1518. — Mutterlaugenbadesalz zur Bereitung von Solbädern (Müller) 1665. — Pharmazeutische Präparate (Kassner) 1773.

Neue Arzneimittel 146. 359. 608. 724. 1004. 1065. 1249. 1518. 1666. — Künstlicher (synthetischer) Perubalsam (Evers) 359. — Darst. eines wohlschmeckenden pulverförmigen Ricinuspräparates (Winternitz) 882*. — Akremninseife gegen die Bleivergiftungsgefahr (Umbach) 608; (Merkens) 724. — Darst. eines J-haltigen Präparats aus Lecithin (Riedel) 1444*. — Therapeutisch wirksame Säureamide (Fuchs) 1666.

Zerlegung des KJ durch Fette (Heffter) 359. — Giftigkeit des Amyleïnchlorhydrats (Launoy u. Billon) 359; (Launoy) 1667. — Unters. von Mohnöl (Utz) 360. — Prüfung von Bromsalzen (Enell) 608. — Lysolanalyse (Arnold und Werner) 725. — Veronal (Molle u. Kleist) 1005. — Prüfung von Liquor Ferri sesquichlorati und Liquor Ferri sulfurici oxydati (Lehrmann) 1065. — Nachweis von Curcuma (Linde) 1066. — Gelatine für pharmazeut. Gebrauch (Hofman) 1249. — Sir. Mangani oxydati und Liq. Mang. glycosati (Schmatolla) 1249. — Prüfung verschiedener Creoline des Handels (Gawalowski) 1250. 1667. — Prüfung von Santalol, Sandelholzöl und verwandten Ölen (Siedler) 1250. — Deutsches Opium (Thoms) 1250; (Hesse) 1519. — Persisches Opium (Schindelmeiser) 1519. — Copaivabalsam (Dohme u. Engelhardt) 1518. — Wertbest. von Kresolseifenlsgg. (Schmatolla) 1518. — Desinfektionskraft des käuflichen Liquor cresoli saponatus (Übelmesser) 1752.

X. Agrikulturchemie.

Agrikulturchemie (Lemmermann) 255. — Desinfektion von Saatgetreide mittels Formaldehyd (König) 802. — Landw.-techn. Gewerbe im Jahre 1903 (Bode) 1005. — Schädliche Einw. der Lytta vesicatoria auf die Olivenblüten (Mariani) 1005. — Verunreinigung von Gras einiger Wiesen in der Nähe einer Fabrik von Barytsalzen (Zecchini und Peano) 1005. — Kolonialwirtschaftliche Mitteilungen (Bernegau) 1164. — Entbitterung der Lupinensamen mittels Kalkwasser (Soltsien) 1426.

Reduktion von Nitriten durch Pflanzen-

extrakte u. Metalle u. Beschleunigung der Reduktion durch gewisse Substanzen (Kastle u. Elvove) 360. — Einfluſs des Seesalzes auf die Pflanzen (Sanna) 360. — Wrkg. eines fortgesetzten Gebrauchs von $NaNO_3$ auf die Zus. des Bodens (Hall) 609. 785. — Kann die Pflanzenanalyse uns Aufschluſs über den Gehalt an assimilierbaren Nährstoffen im Boden geben? (Stahl-Schröder) 785. — Dienlichkeit der pflanzlichen Nahrung (Fraps) 786. — Einw. von CaF_2 auf vesuvian. Böden (Ampola) 1006. — Löslichkeit der Bodenkonstituenten (Mach) 1164. — Nitrifizierende Kraft von Böden (Ashby) 1165. — Nitrifikation (Fraps) 1426. — Assimilation von freiem N durch Bakterien (Fraps) 1427. — Wrkg. einer Bodeneinäscherung auf die Aufnehmbarkeit der Phosphorsäure für die Reiskulturen (Nagaoka) 1427. — Nitrifizierende Kraft von typischen Böden Nord-Carolinas (Withers u. Fraps) 1427. — Nitrifikation des NH_3, das von Chabazit absorbiert ist (Withers u. Fraps) 1427. — Organ. Phosphorsäureverbb. im Boden (Aso) 1428.

Einfluſs verschiedener Verhältnisse von Kalk zu Magnesia auf das Wachstum des Reises (Aso) 255. — Praktische Anwendung von Manganchlorid in der Reiskultur (Aso) 256. — Vollständige Humusdünger (Dumont) 256. — Zus. der Inkrustationen in den Roberts-Konzentratoren (Ongaro) 361. — Feldversuche (Schneidewind, Müller, Meyer, Frese u. Gröbler) 362. — Analyse eines Fischguanos von Norwegen (Passerini) 554. — Essigsaurer Bodenauszug (Prjanischnikow) 554. — Düngewert der getrockneten Superphosphate (Grégoire und Hendrick) 555. — Entphosphorungsschlacken (Grégoire u. Hendrick) 555. — Kaliphosphorsäuredüngemittel für die Zuckerrübe (Kotschenowski) 787. — Wrkg. verschiedener Stickstoffformen, insbesondere von Ammoniak u. Salpeter zu Kartoffeln u. Hafer (Schneidewind u. Meyer) 787. — Düngewert der menschlichen Fäkalien (Sebelien) 787. — Wrkg. der Kotphosphorsäure, sowie des neuen Wolters-Phosphats im Vergleich zum Superphosphat u. Thomasmehl (Schneidewind und Meyer) 788. — Verschiedenes Verhalten der Kartoffeln u. Futterrüben gegen Kalirohsalze und reine Kalisalze (Schneidewind u. Meyer) 788. — Wrkg. der Kalirohsalze u. der reinen Kalisalze bei verschiedenen Kalkformen (Schneidewind u. Ringleben) 789. — Wrkg. verschiedener Kalk- und Magnesiaformen (Meyer) 789. — N-haltiges Düngemittel (Cyanid-Gesellschaft m. b. H.) 1079*. — Einfluſs des Kalkens auf die Wirkung phosphorsäurehaltiger Düngemittel (Nagaoka) 1428. — Einw. unl. Phosphate auf Reispflanzen (Nagaoka) 1429. — Nitrifikation von Düngemitteln (Withers u. Fraps) 1429. — Darst. von Handelsdünger aus Pflanzen von Rieselfeldern (Radde) 1673*. — Gerstenanbau- und Düngungsverss. (Nietschmann) 1752. — Darf man Braugerste mit Stickstoff düngen? (Wagner) 1752.

Vers. über das in Schwaden legen (Grégoire und Carpiaux) 555. — Entw. der Roggen- und Weizenpflanzen (Schulze) 790. — Behandlung der Saat (Bréal u. Giustiniani) 1430. — Verhalten der Reispflanze zu Nitraten und NH_4-Salzen (Nagaoka) 1430. — Eiweiſsgehalt der Gerste auf dem Felde (Bleisch u. Regensburger) 1752. — Wirkung der Nematoden auf Ertrag und Zus. der Zuckerrüben (Wimmer) 1753.

Hafer (Haselhoff u. Mach) 609. — Destillierte Weintrester (Mansio und Somma) 610. — Zus. der Abfälle des Reises (Fraps) 1430.

Fütterungsversuche (Schneidewind, Meyer u. Gröbler) 363.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Kristallographie. Unters. über die Variation der an Kristallen beobachteten Winkel, speziell vom Kalium- u. Ammoniumalaun (Miers) 146. — Abscheidung von Kristallen aus Legierungen (Van Eyk) 610.

Turmalin von San Diego Country (Californien) (Sterrett) 469. — Achsenverhältnis u. chem. Zus. einiger Titaneisen (Doby u. Melczer) 841. — Kristallinische Formen in den Kristallen (Osmond und Cartaud) 841. — Formregulationen verletzter Kristalle (Przibram) 1006.

Mineralien. Titanolivin (Brugnatelli) 146. — Libethenit (Melczer) 146. — Spezifisches Merkmal undurchsichtiger

Mineralien (Cesàro) 147. — Kristallisierte Schlacke (Stahl) 147. — Die in einigen grönländischen Mineralien enthaltenen Gase (Thomsen) 147. — Gmelinit (di Franco) 468. — Kupferkies von Pulacayo (Toborffy) 468. — Schwefelsaurer Baryt der Lozère (Guédras) 469. — Chalkopyrit (Richards) 469. — Kaliumpentacalciumsulfat u. eine dem Kaliborit verwandte Doppelverb. (Van't Hoff) 469. — Identität von Mamanit u. Polyhalit (Van't Hoff u. Voerman) 469. — Kunzit u. seine Eigentümlichkeiten (Baskerville u. Kunz) 470. — Analyse des Kunzits (Davis) 470. — Cölestin (Kraus) 470. — Pyrit von Porkura (Mauritz) 470. — Hessenbergit (Sideroxen) (Grünling) 610. — Orthoklas- u. Mikroklinkristalle im Brauneisenstein u. Hydrogöthit (Zemiatčensky) 610. — Verhalten von Disthen u. Sillimanit bei hohen Temperaturen (Beekman) 611. — Graphit u. Nigrin (Kovář) 611. — Triplit (Nordenskjöld) 611. — Böhmischer Anthophyllit (Rosicky) 611. — Albitpegmatit (Tenow) 611. — Meerschaum (Kovář) 612. — Topas (Krejči) 612. — V. von Platin im Wollastonit (Hundeshagen) 842. — Sumpfeisenerz (Ingerman) 842. — Vanadinit, Descloizit, Mimetit u. Stolzit (Lovisato) 842. — Atakamit, Valentinit, Leadhillit, Kaledonit, Linarit und andere Mineralien (Pelloux) 842. — Chem. Zus. eines skandinavischen Pyrochlors (Tschernik) 842. — Anglesit (Hermann) 843. — Grüner Apatit (Zimányi) 843. — Analyse des Lorandits u. Claudetits (Loczka) 844. — Muscovit (Iwanoff) 1006. — Wolchonskoit (Krotow) 1006. — Zinkblende (Nenadkewitsch) 1006. — Cimolith (Smirnoff) 1007. — Eisennickelkies von Evje (Norwegen) (Stören) 1431. — Umwandlung von Holzopal in Holzquarz (Spezia) 1753. — Mineralien von Canale Monterano (Zambonini) 1753. — Mineral aus den Amianthgruben des Lanternatales (Brugnatelli) 1754. — Verh. von Silikaten im Schmelzfluſs (Vučnik) 1754.

Geologische Chemie.

Theorie der Uralitisation (Duparc und Hornung) 612.

Lagerstätten von Metallen, Erzen und Mineralien. B. von Vanadinmineralien in der Natur (Ditte) 148. — Neue Diamantlagerstätten Transvaals (Hall) 470. — V. von Kupfererz in Südwestafrika (Kuntz) 470. — Erzlagerstätten von Cala, Castillo de las Guardas u. Aznalcollar in der Sierra Morena (Schmidt u. Preiswerk) 612. — Erzlagerstätten des Berges Dzyschra in Abchasien (Zeitlin) 613. — Eisenerzlagerstätten des Magnetberges im südlichen Ural (Morozewicz) 1007. — V. von Graphit in Böhmen (Bilharz) 1431. — Bedeutung der Konzentrationsprozesse für die Lagerstättenlehre u. Lithogenesis (Delkeskamp) 1431. — V. von Glaubersalz in den Werfener Schichten Bosniens (Katzer) 1754.

Gesteine. Eklogite des Münchberger Gneifsgebietes (Düll) 148. — Kieselgur u. Farberden im trachytischen Gebiet von Monte Amiata (Lotti) 471. — Chem. Verhältnisse einiger Gesteine von Eule (Barvór) 613. — Garewaït (Duparc u. Pearce) 613. — Eruptivgneifse des sächsischen Erzgebirges (Beck) 1007. — Dioritgestein (Morozewicz) 1007. — Verwitterung des erzführenden Gesteins des Berges Magnitnaja (Morozewicz) 1007. — Kalksteinbildungen der Hügel von Turin (Vignolo-Lutati) 1431. — Heptorit (Busz) 1754.

Organogene. Japans Steinkohle (Moukovsky) 165. — Vulkanischer Ursprung des Petroleums (Coste) 471. — Entstehung der Steinkohlen (Stremme) 1431. — Fossile Kohlen (Hinrichs) 484; (Donath u. Bräunlich) 1755.

Wässer, Quellen. Kolloidaler Zustand der Metalle in den Mineralwässern; natürliche Oxydasen u. deren therapeutische Wrkg. (Garrigou) 148. — Bedeutung der Geologie für die Balneologie (Delkeskamp) 471. — Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb (Schneider) 613. — Quellen des nördlichen Madagaskars (Lemoine) 843. — Mineralogische u. petrographische Unterss. am Ufer des weifsen Meeres (v. Fedorow) 1008. — Heifse Quellen von Furnas auf der Insel Sao Miguel (Bernegau) 1432. — Ggw. von Argon in den Fumarolen-Gasen von Guadeloupe (Moissan) 1432.

Meteorite. Meteoriten (Klein) 471.

Vulkanische Produkte, Lava, Asche. Chem. Unters. der Prodd. eines schlammigen Vulkans in Psorochoma (Dambergis) 1432.

XII. Analytische Chemie.

Einw. von altem Filtrierpapier auf jodatfreies KJ (Mallinckrodt jr. und Stull) 1066. — Analyt. Chemie (Medicus) 1755.

Apparate.

App. zur Maßanalyse (Kippenberger) 60. — Best. des spez. Gewichtes von Fll. mittels der Mohr-Westphalschen Wage (de Koninck) 60. — Praktische Erfahrungen mit der Acidbutyrometrie (Gerber u. Wieske) 149. — Feststellung des Trübungsgrades u. der Farbentiefe von Fll. mittels des Diaphanometers (König u. Krüss) 149. — App. zur direkten Best. des spez. Gewichtes von Zement (Jackson) 256. — Dumassche N-Best. (Landsiedl) 363. — Absorptionsapp. für Verbrennungsanalysen (Wolff) 364. — Maischbad mit mechanischer Rührvorrichtung (Scholvien) 471. — Laboratoriumsapp. (analytische) (Nowicki) 472. — Verseifung von Ölen (Conradson) 556. — Neuer Schlämmapp. Vinassa zur Bodenanalyse (Bortolotti) 614. — Explosionspipette mit Wasserfüllung (Pfeiffer) 614. — Verbesserter Geißlerscher Kohlensäurebestimmungsapp. (Kettler) 725. — Veraschungsapp. (Schneider) 844. — Jellerscher App. zur Best. von Kohlensäure u. Grubengas (Wendriner) 844. — App. zur Best. des Wasserstoffäquivalents von Metallen (Hinds) 915. — Wasserbest. in Substanzen, die später mit flüchtigen Lösungsmitteln extrahiert werden sollen (Bird) 1008. — Ablesungen am Laurentschen Polarimeter (Rolfe u. Field) 1066. — Hempelscher Apparat (Babbitt) 1067. — Ventzka-Saccharimeter (Sawyer) 1067. — Flach- u. Konvexbutyrometer (Roerdansz) 1432. — Thermoleometer zur Erkennung der Verfälschungen von Ölen (Tortelli) 1438. — Neuer Extraktor (Sanna) 1479. — Einrichtung u. Prüfung maßanalyt. Meßgeräte (Schloesser) 1553. — Refraktometer u. seine Verwendung bei Unters. von Fetten, Ölen, Wachs und Glycerin (Utz) 1621. — Autoklav zur Best. der Stärke (Boidin) 1755. — App. zur Fettbest. (Dominikiewicz) 1755.

Reagenzien u. allgem. Verfahren (Filtrieren etc.)

Schweflige S. als Reagens (L'Hôte) 844. — Filtrierasbest (Windisch) 1621.

Optische Analyse.

Spektroskopische Unters. vulkanischer Prodd. nach Bunsens Methode (Nasini u. Anderlini) 60; Beobachtungen bei sehr hohen Temperaturen (Nasini u. Anderlini) 961. — Auftreten organismenartiger Gebilde in chem. Ndd. (Wieler) 1554.

Elementaranalyse.

Historische Entwicklung der organ. Elementaranalyse u. eine neue Methode derselben (von Walther) 556. — Elementaranalyse organ. Verbb. (Collie) 844.

Heizwertbestimmungen.

Best. des Heizwertes der Hochofengase mittels der kalorimetrischen Bombe (Arth) 61. — Die in Kohle vorkommenden Formen des Schwefels (Somermeier) 257. 845. — Ein Vergleich verchiedener Kalorimeter (Gray u. Robertson) 614. — Fehlerquellen der Kohlenanalysen (Alix u. Bay) 670. — Analyse der mineral. Heizmaterialien (Goutal) 726. — Chem. Zus. u. Heizwert der Kohlen Ungarns (Grittner) 915; (von Konek) 915.

Gasanalyse.

Gasmessung und Gasanalyse (Alexander) 257. — Fraktionierte Verbrennung H-haltiger Gasgemenge über erhitztem Pd-Draht (Richardt) 364. — Spektrophotometrische Best. geringer Mengen CO_2 in der Luft (de Saint Martin) 558. — Best. von Bzl.-Dampf im Leuchtgas (Pfeiffer) 1251. — Gasanalyse durch fraktionierte Verbrennung über Pd-Asbest (Macri) 1337 — Unters. v. Rauchgasen (Wigersma) 1622.

Bodenanalyse.

Best. von assimilierbarem Kalk und Magnesia im Boden (Katayama) 258. — Best. des Humusgehaltes des Bodens auf maßanalytischem Wege mittels Chamäleon (Istscherekow) 559. — Best. des Säuregehaltes des Bodens (Veitch) 559. — Bakteriolog. Bodenuntersuchung (Löhnis) 560. — Mechanische Bodenanalyse und Zus. der dabei entstehenden Fraktionen (Hall) 609. 791.

Futtermittelanalyse.

Bericht über die Tätigkeit der chemisch-techn. Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in Österr.-Ung. 1903 (Strohmer) 791.

Wasseranalyse.

Quantitative bakteriologische Wasserunters. (Clauditz) 561. — Analyse von W. und Änderung seiner Zus. beim Gebrauch in Dampfkesseln (Tatlock und Thomson) 561. — Abwässer. Best. der Durchsichtigkeit. Ausfällen von Eisen (Weigelt) 726. — Härtebestimmungsmethode für Wässer (Legler) 727. — Wrkg. der Seife auf Ca- u. Mg-Lsgg. (Gottschalk u. Roesler) 915. — Unters. von Seewasser (Jorissen) 1479. — Best. des Permanganatverbrauches eines viele Chloride enthaltenden W. (Ruppin) 1479. — Unzulässigkeit der Seifentitration stark Fehaltiger Brunnenwässer (Gawalowski) 1756.

Elektroanalyse.

Elektroanalyse unter Anwendung rotierender Elektroden (Amberg) 61. — Elektrolyse mit stark bewegten Elektrolyten (Sand) 473. — Elektrochem. Analyse mittels einer Quecksilberkathode (Myers) 1338. — Benutzung der zur Beleuchtung dienenden Elektrizität für elektrochem. Analysen (Herlant) 1554. — Metallabscheidung aus stark bewegten Elektrolyten (Amberg) 1622.

Maßanalyse.

Jodometrische Best. der hydrolytischen Spaltung der Salze (Pawlow u. Gerassimow) 562.

Indikatoren. Best. des H-Gehaltes einer Lsg. mit Hilfe von Indikatoren (Salm) 61. — Ionisationskonstanten von Phenolphtaleïn u. dessen Anwendung als Indikator (Mac Coy) 149. — p-Nitrophenol als Indikator (Spiegel) 365. — Gemischte Indikatoren (Scholtz) 791. 1622. — KBr als Indikator bei Best. der reduzierenden Zucker mit Fehlingscher Lsg. (Berti) 1433. — Stärkelsg. als Indikator (Moerk) 1756.

Normallösungen. Salzsäurelsg. als Urmaß für die Titrimetrie (Roth) 61; (Lunge) 474. — Beständigkeit der eingestellten Lsgg. v. $KMnO_4$ u. Ammoniumoxalat (Gardner u. North) 258. — Best. des Titers von $KMnO_4$-Lsgg. durch Elektrolyse nach Treadwell u. Jodometrie nach Volhard (Dupré) 474. — Kaliumtetroxalat als Titersubstanz (Kühling) 474; (Lunge) 727. — Alkoh. KOH für die Fettanalyse (Kitt) 670. — Einstellung v. Jodlsgg. (Young) 1067. — Anwendung von Kaliumdijodat zum Einstellen volumetr. Lsgg. (Caspari) 1480. — Titerstellung des $KMnO_4$ (Cantoni u. Basadonna) 1554. — Darst. haltbarer alkoh. KOH (Thiele u. Marc) 1756.

Mikroskopische Analyse.

Abscheidungen in essigsaurem Methylgrün (André) 258. — Modifikation der Zenkerschen Fixierungsflüssigkeit (Helly) 258. — Rkk. für den mikrochem. Nachweis organ. Basen (Behrens) 846. — Jodparaffinöl, ein neues Mikroreagens u. Einbettungsmedium (Harz) 846. — Verbesserung der Hämatoxylin-Van Gieson-Methode (Weigert) 846.

Analyse von Mineralien.

Unters. der Bauxite (Taurel) 1251. — Probenehmen in metallurg. Betrieben (Juon) 1520. — Erzprobenahme u. Durchschnittsmuster für die chem. Analyse (Janda) 1756.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloide.

Sauerstoff. Ferricyanidmethode zur Best. des O im Blut (Müller) 670. — Best. des wirksamen O in organ. Persulfaten (Wolff u. Wolffenstein) 1166. — Nachweis von O in oxydierten Fetten (Legler) 1622.

Schwefel. Best. des S in organ. Verbb. (Pozzi-Escot) 62; in Kautschukwaren (Alexander) 365. 1068; (Esch) 365. 1068; des freien S in Goldschwefel (Esch u. Balla) 474; der H_2SO_4, bes. in Ggw. von Fe (Lunge) 475; der Persulfate (Pannain) 563. — Nachw. u. Best. von Verunreinigungen u. Verfälschungen im Schwefel des Handels (Ceruti) 615. — Schwefelbest. im Roheisen u. Stahl durch Titration mit Jod- u. Thiosulfatlsg. (Fricke) 727. — Best. von S in Fe (Knight) 793; (Ford u. Willey) 916; der freien H_2SO_4 in Handelsessigsäure (Rossi) 1165. — Vulkanisationskoeffizient (Frank) 1166. — Best. der H_2SO_4 im Harn mittels alkoh. $SrCl_2$-Lsg. (v. Lengyel) 1252; von S u. Phosphorsäure in Nahrungsmitteln, Fäces u. Harn (Le Clerc u. Dubois) 1338. — Photometrische S-Best. in Kohlen (Parr u. Mc Clure) 1339. — Best. der Schwefelsäure im Leder (Balland) 1340; von SO_2 in der Melasse (Pozzi-Escot) 1340; von Sulfaten in

Pflanzen (Fraps) 1433; von S mittels Natriumperoxyd (Neumann u. Meinerts) 1622; in Eisen u. Stahl (Pulsifer) 1622.

Selen. Gewichtsanalytische Se-Best. (Gutbier, Metzner u. Lohmann) 1252. — Verwendbarkeit der $P(OH)_3$ zur Best. von Se und Te (Gutbier) 1480.

Tellur. Best. des Tellurs (Gutbier) 1554; auf elektrolyt. Wege (Gallo) 671; (Pellini) 1253. — Jodometrische Best. der Tellursäure (Gutbier u. Resenscheck) 1555.

Chlor. Nachw. von Chloriden bei Ggw. von Bromiden (Jones) 62. — Best. der Chloride im Harn (Ville u. Derrien) 62; der Chlorate, Bromate u. Jodate (Brunner) 151. — V. von Cl in dem mittels $BaCl_2$ niedergeschlagenen $BaSO_4$ (Hulett u. Duschak) 475. — Best. der Chlorsäure (Hendrixson) 1166.

Jod. Anwendung des Kaliumjodats zum qual. Nachw. u. quant. Best. von Jodiden, Bromiden u. Chloriden (Benedict u. Snell) 728. — Best. des J neben Br u. Cl (Thilo) 1253. — Maßanalyt. Best. des J (Hennecke) 1623.

Fluor. Fluorbest. in der Martinschlacke (Fricke) 728. — Nachw. von Alkalifluoriden im Fleisch u. in den Wurstwaren (Froidevaux) 846. — Best. von F in Wein u. Bier (Treadwell u. Koch) 1623.

Stickstoff. N-Best. (Débourdeaux) 68; (Jalowetz) 1068; in Stahl u. Eisen (Braune) 1167. — Best. v. NH_3 in Pflanzenprodd., bes. in der Zuckerrübe u. den Prodd. der Zuckerfabrikation u. Brennerei (Sellier) 63. 563. 1488. — Na_2O_2 in der qualitativen organ. Analyse (v. Konek) 151. — Volumetrische Best. des Salpeterstickstoffs durch Eisenoxydulsulfat (Baillache) 671. — Titrierung von Ammoniumsulfat u. Chlorammonium (Jean) 729. — Best. des Hydroxylamins durch Eisenalaun u. $KMnO_4$ (Leuba) 729. — Einfluß der Alkalinität des Glases auf die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten N-Bestst. (Barelt u. Schönewald) 1068. — Best. des Ammoniak- u. Proteïnstickstoffs im W. (Effront) 1253. — Darst. von N-O-Verbb. auf elektr. Wege (Kausch) 1434. — Elektrolytische Best. von HNO_3 mittels rotierender Anode (Ingham) 1756.

Argon, Helium etc. Best. von Argon in der atmosph. Luft (Moissan) 866. — Spektralanalyt. Nachw. des Argons in der atmosph Luft (Warburg u. Lilienfeld) 917.

Phosphor. Best. der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat (Järvinen) 152; der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen (Böttcher) 729; der Phosphorsäure im Wein (Burnazzi) 847; von Phosphaten in wss. Extrakten von Boden u. Pflanzen (Schreiner) 917; von Phosphaten in natürl. Wässern (Lincoln u. Barker) 1068. — Best. des P in Legg. (Christomanos) 1254; in Calciumcarbid (Lidholm) 1841. — Qualität der nach Kärnten gelieferten Thomasmehle (Schulze) 1480.

Arsen. Best. geringer Mengen von As (Todeschini) 366; (Berntrop) 1480; in Tapeten, Zeugen etc. (Köhler) 63; in Kupfererzen u. metallurgischen Prodd. (Cloud) 730. — Elektrolyt. Best. geringer Mengen von As (Sand u. Hackford) 259. 730. — Indirekte Best. von As (Pozzi) 476. — Abscheidung von As durch Dest. im Chlorwasserstoffstrome (Morgan) 476. 730. — Nachweis des As im Rohglycerin der Seifenfabrikation (Visern u. Guillot) 730. — Entw. von H beim As-Nachweis nach Marsh (Mai u. Hurt) 1757.

Antimon. Gewichtsanalyt. Best. des Sb als Trisulfid u. als Tetroxyd (Gutbier u. Brunner) 847.

Kohlenstoff. Analyse der Kohlen (Pellet) 791. — Kohlenstoff- u. Schwefelbest. in Stahl u. Eisen (Müller) 917. 1341.

Bor. Best. d. Borsäure (Schaak) 615; durch Perforation mit Äther (Partheil u. Rose) 1434; im Cider, Früchten etc. (Allen u. Tankard) 1480. — Nachweis der Borsäure (Robin) 1254. — Borsäurehaltiges Pergamentpapier (Fischer) 1481.

Silicium. Best. des Si in Fe-Sorten (Thill) 1757.

Metalle.

Metallanalyse (Brunck) 153. — Dest. eines Gemisches zweier Metalle (Moissan u. O'Farrelley) 477. 1434. — Dissociation des NH_4Cl in analyt. Hinsicht (Santi) 1625.

Kalium. Best. des Kaliums (Tarugi) 366; in Böden (Levi) 1257. — Anwendung des Hydrazinsulfats zur Best. der oxydierend. Substanzen (Roberto u. Roncali) 616. — Alkalität von Medizinglas (Van Rijn) 1626.

Natrium. Analyse des Natriumnitrits (Lunge) 259; Best. u. Beurteilung des Natronwasserglases (Heermann) 1255.

Calcium. Best. des Ca (Kettler) 259. 1481; (Brück) 564; (Legler) 730. — Trennnng von Ca u. Mg (Stolberg) 152. — Titrimetr. Best. der Erdalkalimetalle (Rupp u. Bergdolt) 792. — Best. von Kalk im Zement (Enright) 1069; Best. u. Trennung von CaO bei Ggw. von Phosphorsäure (Järvinen) 1757.

Barium. Volumetrische Best. von Bariumchloridlagg. (Alcock) 845.

Strontium. Mikrochem. Nachweis des Sr; Strontiumchromat (Autenrieth) 1758.

Magnesium. Best. des Mg (Schreiner u. Ferris) 1009.

Aluminium. Anwendung von basischem Acetat als Konservierungsmittel f. Wurst (Mac-Kay Chace) 564. — Analyse von Portlandzement (Blount) 1069. — Best. des metallischen Al in Al-Pulver (Kohn-Abrest) 1555.

Cer u. seltene. Trennung der Cererden (Lacombe) 63; des Thoriums von Cer, Lanthan u. Didym durch m-Nitrobenzoesäure (Neish) 848.

Chrom. Analyse des Chromeisensteins (Duparc u. Leuba) 477. — Einw. von Salpetersäure u. Essigsäure auf Alkalichromate (Leuba) 849. — Oxydimetr. Best. von Cr u. Fe neben einander (Glasmann) 1481.

Eisen. Verwendung des Nitrosonaphtols in der quantitativen Analyse, besonders zur Trennung von Fe u. Zr (v. Knorre) 64. — Oxydationsmittel zur Umwandlung von Ferrosalzen in Ferrisalze in Hinsicht auf die titrimetrische Best. oder auf ihre Trennung von Mangan (de Koninck) 64. — Best. von Fe im Grundwasser (v. Feilitzsch) 153. — Analyse von Ferrosilicium (Cantoni) 477. — Jodometrische Best. des Fe in Oxydform (Hollard) 478. 731. — Best. geringer Mengen von Ferrieisen durch Acetylaceton (Pulsifer) 1070. — Volumetr. Best. des Fe (Tarugi u. Silvatici) 1341. — Nachw. von Fe in Cu (Crouzel) 1342. — Klinisches Ferrometer (Jolles) 1626. — Kolorimetr. Best. des Fe im Blut (Jolles) 1758.

Zink. Best. von Zn mittels rotierender Anode (Ingham) 1758.

Mangan. Mn-Trennung (Foerster) 153. — Best. des Mn in Erzen 616; im Trinkwasser (Baumert und Holdefleifs) 851. — Elektrolytische Best. des Mn (Köster) 794. — Chem.-toxikologischer Nachweis des Kaliumpermanganats (Vitali) 794. — Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen (Dittrich u. Hassel) 849. — Bismutatmethode zur Mn-Best. (Blair) 850.

Kobalt. Best. von Co u. Ni (Benedict) 564.

Nickel. Elektrolytische Trennung von Ni u. Zn (Hollard u. Bertiaux) 366.

Uran. Best. des Urans (Giolitti) 1071.

Blei. Nachw. von Pb in irdenem glasierten Geschirr (Giusti) 852. — Best. von Blei (Ericson) 1342. — Volumetr. Best. des Bleies (Cervi) 1343.

Quecksilber. Best. von $HgCl_2$ in Ätzsublimatpastillen (Corradi) 617. — Best. geringer Hg-Mengen im Harn (Jänecke) 1760. — Best. geringer Mengen Hg (Zenghelis) 1760.

Silber. Angebliche Änderung der Volhardschen Ag-Best. (Hoitsema) 65. — Best. von Ag in Zn; Ag-Gehalt von Zn-Sorten des Handels (Friedrich) 1761.

Kupfer. Fällung der Cuprisalze durch Kalilauge (de Koninck) 65. — Quantitative elektrolytische Fällung von Cu (Richards u. Bisbee) 260. — Volumetrische Best. von Cu u. deren Anwendung zur Best. von $CuSO_4$ und käuflichem Schwefelkupfer (Griggi) 367. — Best. des Reinheitsgrades von in der Weinkultur angewandtem $CuSO_4$ (Montanari) 367. — Elektrolytische Trennung von Cu, As u. Sb, Ni u. Zn, Zn u. Fe etc. (Hollard u. Bertiaux) 731. — Anwendung des Hydrazinsulfats in der Gasanalyse (de Girard u. de Saporta) 731. — Elektrolytische Kupferprobe bei Ggw. von As, Sb, Se u. Fe (Heath) 1344. — Elektrolyt. Trennungen mittels rotierender Anode (Ashbrook) 1761.

Wismut. Best. geringer Mengen von Bi in Cu u. Kupfererzen (Cloud) 732. — Best. des Wismuts durch Elektrolyse (Hollard u. Bertiaux) 732. 1762. — Rkk. des Bi (Reichard) 1555.

Kadmium. Kadmium in Silberwaren (L'Hôte) 732.

Wolfram. Best. des Wolframs (Desvergnes) 1255. — Farbenrk. des W (Frabot) 1555.

Molybdän. Trennung des Hg von Mo u. W durch Hydrazin. Best. von Mo u. W (Jannasch u. Bettges) 260. — Best. von Mo im Stahl (Cruser u. Miller) 565.

Titan. Abscheidung von Titansäure aus ihren Gemischen mit Fe, Al u. anderen Metallen (Dreher) 67*.

Vanadium. Best. des Vanadiums u. Chroms in Lsg. (Campagne) 1167.

Zinn. Unters. von verzinnten Geschirren (Utz) 478. — Best. des Sn, Sb u. As in Erzen u. Legierungen (Angenot) 1071. — Best. von Sn in Weifsblech nach Mastbaum u. Angenot (Wintgen) 1482.

Gold. Best. kleiner Mengen von Au (Maxson) 261. 478. — Elektrochemische Analyse von Au (Perkin u. Prebble) 617. — Mikrochemischer Nachw. des Goldes mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser (Donau) 918. — Färbung der Boraxperle durch kolloidal gel. Edelmetalle (Donau) 1256. — Elektrolyt. Best. und Trennung des Au (Miller) 1762.

Platin. Best. u. Trennung des Pt von K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, W, Co, Ni, Cu, Zn, Cd in ammoniakalischer Lsg. durch Hydrazin (Jannasch u. Stephan) 65. — Legierungen von Pt, Au u. Ag (Hollard u. Bertiaux) 852. 1484.

Palladium. Elektrolytische Fällung des Pd (Amberg) 66. — Best. von Pd u. dessen Trennung von anderen Metallen

durch Hydrazin (Jannasch u. Bettges) 261. — Trennung des Pd in mineralsaurer Lsg. durch Hydrazin (Jannasch u. Rostosky) 367. — Best. von Pd und Trennung von anderen Metallen durch Acetylen (Erdmann u. Makowka) 478.

Analyse organischer Verbindungen.

Reagenzien.

Alkohol als Reagens auf saure Milch (Reifs) 1168.

Reaktionen.

Modifikation der Gmelinschen Rk. zum Nachweis des Gallenfarbstoffes (Spalitta) 153. — Indopheninreaktion (Storch) 154; (Bauer) 1256. — Van-Deensche Rk. (Vitali) 262. — Thiophenrk. mit Nitrososchwefelsäure (Liebermann u. Pleus) 368. — Tryptophanreaktion verschiedener Proteïne (Osborne u. Harris) 673. — Molisch-Udránszkysche α-Naphtolschwefelsäurereaktion (Reinhold) 673. — Rk. des Fettes von mit Baumwollsamenmehl gefütterten Schweinen mit Halphens Reagens (Fulmer) 918. — Pyrrolrk. (Neuberg) 1435.
Best. des Methylalkohols im Formaldehyd (Gnehm u. Kaufler) 262. — Unterscheidung der primären, sekundären u. tertiären Alkohole der Fettreihe (Kling u. Viard) 154. 567. — Rk. auf Cholesterin (Neuberg u. Rauchwerger) 1434.
Unters. einiger Gemische auf Citronensäure (Broeksmit) 672. — Nachweis des Anthranilsäuremethylesters u. einiger seiner Derivv. (Freundler) 672. — Verwendbarkeit von Bials Orcinprobe zum Nachweis der Glykuronsäure (Van Leersum) 672. — Rk. der Ameisensäure (Comanducci) 1168.
Unters. der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel (Pollacci) 478. — Rkk. der Hexosen (Ofner) 1168.
Alkaloidrkk. (Reichard) 369. 1169. 1257. 1437. 1520. 1762. 1763; (Wörner) 673. — Cocainrk. (Aurelj) 1257. — Farbrkk. Chinin u. Chinidin (Ballandier) 1257.

Nachweis und quantitative Bestimmung organischer Verbindungen.

Rkk. bei Best. der Jodzahl (Van Leent) 1520.
Anwendung des Bimssteines bei der Veraschung organ. Substanzen (Duyk) 733. — Zersetzung organ. Substanzen bei der toxikol. Analyse (Gasparini) 852. — Säuregemischveraschung (Neumann) 1626.
Anwendung v. Natriumsuperoxyd zur qualitativen Analyse organ. Substanzen (Pringsheim) 262. 1345. — Best. von N u. P in organ. Körpern mit Na_2O_2 (v. Konek) 472. — Natriumsuperoxydbaryt zur Best. des C in schwer verbrennlichen u. explosiven organ. Verbb. (v. Konek) 473. — Best. des P u. As in organ. Verbb. (Monthulé) 853. — Best. von organ. N mit Natriumperoxyd (v. Konek u. Zöhls) 845.
Best. von Acetylgruppen (Perkin) 478. — Quantitative Methoxylbest. (Kropatschek) 919.
Prüfung des käuflichen sog. Naphtalinkampfers (Griggi) 1667.
Tabelle für Anthracenanalysen (Hallerbach) 1072.
Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak u. aliphatischen Aminen (Milbauer u. Stanek) 962.
Best. des Methylenblaues (Pelet u. Garuti) 1521.
Best. von Formaldehyd u. seinen Polymeren (Seyewetz u. Gibello) 263; des atmosphärischen Formaldehyds (Henriet) 154. 618. — Konstitution des Nitrosodimethylanilins (Velardi) 733.
Volumetrische Best. von CO_2 (Macara) 155. — Unters. flüssiger Kohlensäure (Woy) 1072; (Wentzki) 1763.
Antifebrin, Nachweis (Grégoire u. Hendrick) 155. — Best. von Phenol (Moerk) 1764.
Best. von Knallquecksilber (Brownsdon) 479. — Nachw. des Guanidins unter den bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehenden Körpern (Kutscher u. Otori) 672. 1667. — Best. von Harnstoff (Wentzki) 1520.
Alkohole. Hydroxylgruppen in Kohlenstoffverbb. (Hibbert u. Sudborough) 733. — Best. des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd (Stritar) 854; (Bamberger) 920; nach dem Jodidverf., insbesondere in den Prodd. der Holzdestillation (Stritar u. Zeidler) 854; von A. in sehr verd. Lsgg. (Nicloux) 479; (Pozzi-Escot) 733. — Alkoholometrische Tabellen (Morley) 1626. — Unters. des Glycerins (Taurel) 1258. — Best. des Glyceringehaltes in Glycerinlsgg. auf Grund des spez. Gewichtes (Stiepel) 1626.
Säuren. Analyse von Kalkacetat (Grosvenor jun.) 734. — Verfälschung der Oxalsäure durch Natriumchlorid (Frehse) 1259. — Analyse von Cremor-Tartari u. Weinsäurebackpulver (Brooks) 920. — Unters. von Brechweinstein. — Rk. auf Naphtalin. — Lohnsteinsches Gärungssaccharometer (Schoorl) 1258.
Cyanverbindungen. Volumetrische Best. von HCN (Mc Dowall) 155. — Blaubestimmung im Rohcyan (Witzeck) 479.

Eiweifsstoffe. Aciditätsbest. in Eiweifssubstanzen (Grimaldi) 854. — Vortäuschen von Eiweifsspuren durch die Ferrocyankaliumprobe störende Substanzen (Bardach) 1764.

Kohlehydrate. Titrimetrische Zuckerbest. (Rosenthaler) 155. — Anwendung der Saccharosebest. nach Clerget im Fabriklaboratorium (Tervoren) 156. — Abgekürzte Best. des Glykogens (Pflüger) 369. — Mikrochem. Zuckernachweis durch essigsaures Phenylhydrazin (Senft) 369. — Best. des W. in der Melasse (Testoni) 562. — Dextrose u. Lävulose, ihre Berechnung (Buisson) 618. — Best. der Zellulose in Nahrungsmitteln u. Fäces (Simon u. Lohrisch) 618. — Zuckerbest. (Oerum) 855. — Unters. der Stärkesirupe (Rössing) 855. — Indikator für die Best. der Glucose (Griggi) 1169. — Best. von Zuckerarten u. Stärke in pflanzlichen Substanzen (Ford) 1170. — Analyse eines Gemisches von Saccharose, Dextrose u. Lävulose (Rémy) 1259. — V. der Glucose in Tanninlsgg. (Nové) 1765. — Best. des Zuckers in der Rübe (Pellet) 1765.

Alkaloide. Nux vomica etc. (Léger) 160. — Best. des Morphins im Opium (Schidrowitz) 160; des Codeïns im Opium (Caspari) 1346; des Nikotins in Ggw. von Pyridin (Emery) 1347. — Nachweis des Chinins durch die J. J. Andrésche Rk. (Guigues) 1073. — Digitalistinkturen (Barger u. Shaw) 1523.

Farbstoffe. Anwendung von Anilinöl zur Best. der Beschwerungsmittel bei Anilinfarben (Atwood) 265. — Rosanilin u. Pararosanilin (Lambrecht u. Weil) 1010. — Farbstoffe im Absynth (Onfroy) 1171. — Nachweis der Blutfarbstoffe (Riegler) 1764.

Gerbstoffe. Filtration der Lsgg. „kalt u. klarlöslicher Extrakte" von Gerbstoffen (Schorlemmer) 161. — Best. von Gerbstoff (Glücksmann) 265; in Drogen u. galenischen Präparaten (Thoms) 371; ohne Hautpulver (Wislicenus) 481. — Wertbest. des Tannins (Glücksmann) 740. — Unters. von Tannin u. Gerbmaterialien u. Nachweis von Beimischungen zu Gerbstoffextrakten u. -brühen (Parker u. Payne) 859; (Bógh) 1074. — Chromhautpulver (Kopecky) 921. — Gerbeextraktanalysen (Paessler) 922. — Formaldehyd als analytisches Reagens (Glücksmann) 1261. — Best. der Gallusgerbsäure u. der Gallussäure (Dreaper) 1348. — Analyse von Gerbmaterialien (Lepetit) 1438. — Anwendung der hydrostatischen Wage zur Kontrolle der Gerbanalysen (Carini) 1769. — Absorption von Nichtgerbstoffen (Dufour) 1770.

Mineral- und Erdöle. Analytische Mitteilungen aus der Erdölpraxis (Nettel) 1262. — Best. des Erstarrungspunktes von Paraffinen, Paraffinmassen u. ähnlichen Stoffen (Kissling) 1263. — Prüfung von Mineralschmierölen (Eger) 1556.

Atherische Öle und Harze. Best. der Essenzen in den Spirituosen mittels der plasmolytischen Methode (Vandevelde) 162; der Jodabsorption des Terpentinöles (Harvey) 265. — Jodzahl als Hilfsmittel bei der Prüfung von Rosenöl (Hudson-Cox u. Simmons) 871. — Citralbest. in äther. Ölen (Kremers u. Brandel) 568. — Analyse der Rosenöle (Jeancard u. Satie) 796. — Unters. von Terpentinöl (Mac Candless) 1074; (Utz) 1262; (Herzfeld) 1770. — Anwendung von H_2SO_4 im Nachweis äther. Öle (Duyk) 1348. — Best. der VZ. u. des festen Rückstandes des Citronenöls (Bertè) 1670.

Unters. des Rohkautschuks (Fendler) 266. 1670. — Unterscheidung einiger Gummisorten des Handels (Hirschsohn) 266. — Best. von Kautschuk in Kautschukwaren u. Rohkautschuk (Alexander) 365. — Berechnung von Kautschukanalysen (Esch) 740. — Wertbest. der Kautschuksorten (Dieterich) 1262. 1439. — Best. der Verunreinigungen der Guttapercha (Pontio) 1262.

Wachse. Best. der VZ. des Bienenwachses (Kühl) 268. — Nachweis einer Wachsfärbung (Lemaire) 1768.

Wein. Best. der flüchtigen SS. im Wein (Robin) 264. — Nachweis von Abrastol im Wein (Gabutti) 370. — Best. der Aldehyde in Getränken (Mathieu) 480; des Alkoholgehaltes des Weines nach seiner Entflammungstemperatur (Raikow u. Schtarbanow) 1260.

Bier. Rechenapp. zur Best. des Extrakt- u. Alkoholgehaltes im Bier (Ackermann) 740. — Kohlensäurebest. im Flaschenbier (Bode) 1769.

Braumaterialien. Extraktbeststt. in Gersten (Reichard u. Purucker) 264. — Eiweifsgehalt der Gerste (Lindner) 568. — Gärversuch (Schifferer) 1261. — Malz, Analyse (Hunicke) 1670.

Mehl. Beurteilung des Gehaltes der Eierteigwaren u. eigelbhaltigen Nahrungsmittel an Eimasse (Juckenack u. Pasternack) 735. — Unters. u. Beurteilung der Teigwaren (Sendtner) 736. — Nachweis von Maismehl in Brot (Ottolenghi) 855. — Beurteilung der Eierteigwaren (Lührig) 1345. — Nachweis der künstlichen Färbung der Eierteigwaren (Dannenberg) 1766.

Brot. Best. der Feuchtigkeit in Brot (Pagniello) 370.

Marmelade und Fruchtsäfte. Analyse von Marmeladen (Ross) 156. — Unters. u. Beurteilung von Fruchtsäften u. Fruchtsirupen (Juckenack u. Pasternack) 734. 1766; von Marmeladen, Gelees etc. (Juckenack u. Prause) 785. — Extraktbest. im Johannisbeersaft (Hofman) 1259. — Prüfung von Himbeersirup (Evers) 1260; (Späth) 1765. — Analyse von Fruchtsäften u. Beerenfrüchten (Beythien) 1765.

Kaffee und Cichorie. Geröstete Rübenwurzeln (Clayton) 1170.

Eier. Analytische Konstanten des Eigelbs der Gerberei (Vignon u. Meunier) 1669.

Milch. Best. des Fettgehaltes der Milch (Kollo) 263. 1072; (Steinmann) 479. 1260; (Pierre) 737; (Van Haarst) 857; (Quesneville) 1767; mittels des Laktoskops von Pasch u. Larsen, Petersen in Horsens (Vieth) 736. — Best. der inneren Reibung der Milch (Madella) 618. — Prinzipien des Nachweises eines Wasserzusatzes zur Milch (Reiss) 618. 673. — Nachw. des Formaldehyds in der Milch (Eury) 787. — Verhalten der Kuhmilch zu Methylenblau, bezw. Formalinmethylenblau (Schardinger) 737. — Best. der Citronensäure in Milch (Beau) 856; des Butterfettes u. Best. d. physik.-chem. Konstanten der Milch (Meillère) 856. — Formel zur Best. des Trockensubstanzgehaltes der Milch aus D. u. Fett (Demichel) 857. — Unterss. kondensierter Milch (Harrison) 1170. — Nachw. von gekochter u. ungekochter Milch mittels Methylenblau (Utz) 1438; von gewässerter Milch (Leach u. Lythgoe) 1668. — Best. der Laktose in der Kuhmilch (Patein) 1767.

Butter und Margarine. Nachw. von Butterverfälschungen mittels der Phytosterinacetatprobe (Siegfeld) 159. — Legg. der Essigsäure u. der Glyceride (Hoton) 739. — Nachw. von Kokosfett in Butter (Segin) 795; (Munts u. Coudon) 1345. — Unters. einer Ammoniakverbb. enthaltenden Margarine (Fischer u. Grünert) 1522.

Käse. Best von Fett im Käse (Wieske) 157; (Siegfeld) 157. 787.

Gewürze. Nachw. von Bombaymacis im Macispulver (Busse) 159. — Gefärbter Senf (Beythien) 1073. — Nachw. einer künstlichen Färbung des Senfs (Rohrisch) 1073.

Fleisch u. Fleischextrakte. Nachw. von Hefeextrakt im Fleischextrakt (Wintgen) 1438.

Enzyme. Nachw. der Laktase (Brachin) 1437. 1768.

Fette u. fette Öle. Unverseifbares in Ölen u. Fetten (Huwart) 158. — Nachw. von Kokosfett in Schweinefett (Morrschöck) 159. — Best. von Fett mittels Tetrachlorkohlenstoff (Bryant) 263. — Fettanalyse u. Fettchemie 1905 (Fahrion) 480. — Lithiummethode zur Trennung der gesättigten SS. der Fette (Farnsteiner) 738. — Nachweis verdorbener Speisefette (Wiedmann) 738. — Best. des Lecithins in den Pflanzen (Schulze) 857. — Unters. von Wollfettölen (Marcusson) 962. — Best. des Wasser- u. Säuregehalts von Schweinefetten (Marcusson) 962; der gesättigten Fettsäuren (Fahrion) 1521. — Unters. der Fette mit dem Refraktometer nach Zeiss-Wollny (Farnsteiner) 1521. — Belichtete Fette (Winckel) 1522. — Jodzahl von Fetten u. Wachsarten nach dem Wijsschen Verf. (Visser) 1523. — Best. des Gesamtfettgehalts in Türkischrotölen (Buchwald) 1768.

Nachw. von Mineralöl in Fettölen (Gill u. Mason) 567. — Leinöle des Handels (Niegemann) 739. 1260; (Thoms u. Fendler) 1072. — Vergleich der Halogenabsorption der Öle bei den Methoden von Hübl, Wijs, Hanus u. Mac Ilhiney (Tolman) 921. — Best. des Ölgehalts in den Olivenpreßrückständen (Marcille) 1073. — Ölsamen u. Ölkuchenunters. (Schindler u. Waschata) 1171. — Farbenrkk. fetter Öle (Kreis) 1522. — Analyse von Degras (Baldracco) 1669.

Seifen und Kerzen. Best. des freien Alkalis in Seifen. Spaltung der Seifen (Schmatolla) 480. 740; (Berg) 740. — Ungleichmäßigkeit des Stearingehalts in Kompositionskerzen (Graefe) 619. — Alkalinität der Seifen (Heermann) 739.

Blut. Blutalkaleszenzbest. (Salaskin u. Pupkin) 962; (Folin) 1556. — Reaktionsbest. in tierischen Fll. (Friedenthal) 1668.

Harn. Phosphormolybdänrk. des Harns (Seiler u. Verda) 159. — Entstehung der Indoxylfarbstoffe u. Best. des Harnindoxyls (Maillard) 160. — Best. von Glycerin im Harn (Herrmann) 265. — Best. des Zuckers im Harn (Riegler) 870. — Nachw. der Rhodanwasserstoffsäure im Harn (Archetti) 371. 796; (Poszi) 371. 619. — Rk. im Harn bei der Behandlung mit Resorcin (Rosin) 480. — Ermittlung des Phenokolls in Vergiftungsfällen (Archetti) 481. — Nachw. von Eiweiß in sauren Harnen nach Alkalisierung (Renault) 481. — Kolorimetrische Harnzuckerbest. u. Eiweißmessung (Rudeck) 673. — Best. der Harneiweißstoffe (Oswald) 858; (Mörner) 1261; (Bellocq) 1556. — Nachweis von Aminosäuren im Harne (Abderhalden u. Barker) 1346. — Darst. glykogenarmer Hefe u. deren Anwendung zum Zuckernachweis (Buchner u. Mitscherlich) 1438. — Reinigung

des Harns vor der Best. des Harnstoffs (Frabot) 1555. — Harnindoxyl (Grimbert) 1769.

Fäces. Vereinbarung für systematische Kotanalysen (Oefele) 265. — Unters. von Fäces auf Blutfarbstoff (Van der Meij de Bie) 1670.

Faserstoffe. Best. des Gehalts von Papier an verholzten Fasern mittels des Kolorimeters (Valenta) 267.

Seide. Unterscheidung der natürlichen u. künstlichen Seiden (Herzog) 741.

Sprengstoffe, Zündwaren. Analyse der Zündmischung (Recchi) 968.

Tabak. Tabakanalyse (Kissling) 860.

Gerichtliche Analyse.

Forensisch-chem. Nachw. von Giften in den Rückständen verbrannter Leichen (Mai u. Hurt) 1556.

XIII. Technische Chemie und Patente.*)

Chemische Grofsindustrie und Industrie anorgan. Präparate (Rauter) 162. 922. 1582. — Chem. Grofsindustrie (Krüger) 871. — Industrie der chem. u. pharmazeutischen Präparate (Meyer) 482. — Kraftquellen der Industrie Deutschlands (Fischer) 569.

Apparate.

Starke Oxydation von Fll. u. Ausscheidung von Ndd. durch Oxydation (Holle & Co.) 67*. — Elektrolytischer App. mit getrennten, aus zweimal rechtwinklig umgebogenen Blechen gebildeten Anoden- und Kathodenzellen (Société anonyme l'oxyhydrique) 748*. — App. zur Gewinnung von Fett aus Abwässern (Verwertung städt. Abfälle G. m. b. H.) 800*. — Benzinbrände (Richter) 1010. — App. zur frakt. Dest. von Erdöl-KW-stoffen u. Bohbenzolen (Porges u. Singer) 1271*. — Atmungsapp. zur Selbstrettung aus dem Bereiche irrespirabler Gase (Bamberger u. Böck) 1349. — Idrianer Schüttofen u. seine Verwendung zur Verhüttung von Hg-Erzen (Harpf) 1349. — Kraftwerke am Niagara (Krull) 1770.

Elektrochemie.

Elektrolytische Oxydation organ. Verbb. (Farbwerke) 71*. — Brennen von Körpern aus Kohle mit Hilfe des elektr. Stromes (Hall) 748*. — Techn. Elektrochemie (Abel) 797; (Elbs) 1482. — Elektrochemie 1903 (Borns) 1011.

Galvanische, aus Kohlen- und Zinkplatten nach Art einer Voltaschen Säule aufgebaute Batterie (Grötzer) 272*. — Verf. und App. zum Behandeln von Gasen, Gasgemischen, Dämpfen etc. mittels des elektr. Funkens (Pauling) 486*. — App. zur elektrolytischen Gewinnung der Hydroxyde von Schwermetallen (Sjögern) 574*. — Zusammengesetzte Kohlenelektrode (The general electrolytic parent company) 1176*.

Technologie des Wassers.

Verwendbarkeit verschiedener Rohrmaterialien, besonders Blei, für Hauswasserleitungen (Kühnemann) 372. — Darst. von Klareis (Eskrigge) 965*.

Wasser- und Abwässerreinigung.

Reinigung der natürlichen, in Dampfkesseln angewandten Wässer (Cavazzi u. Medri) 162. — Bakterielle Reinigungsmethode von Quell- u. Flufswasser mittels feinen Sandes (Miquel u. Mouchet) 372. 1076. — V. von Mn in Wasserleitungsröhren (Bailey) 569. — Abscheidungsprodd. aus Kesselspeisewässern u. Veränderungen derselben im Dampfkessel (Goldberg) 570. — Verbesserung von Kesselspeisewasser (Mc Gill) 742; (Bonino) 1263. — Sodahaltiges Kesselspeisewasser; B. von NaOH aus Soda im Dampfkessel (Brandl) 860. — Reinigung der Abwässer (Weigelt) 922. 1172. 1439; (Lohnhardt) 1356*; in England (Bredtschneider und Thumm) 1580. — Weichmachen von hartem W. (Knight) 1075. — Enteisenung von Wasser (Bruhns) 1356*. — Abwasserflora u. -fauna von Kläranlagen (Marsson) 1582. — Probekläranlage zu Köln-Niehl (Steuernagel) 1582. — siehe auch: Hygiene und Nahrungmittelchemie, S. XXXVIII.

*) *Patente* siehe auch unter Apparate und unter den einzelnen Verbb. der organ Chemie.

Allgemeine technische Verfahren.

Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik (Wichelhaus) 162. 1350; (Brunck) 372. — Verwertung und Beseitigung städt. Abgänge (Morse) 482.

Filter.

Reinigung von Trinkwasser durch Natursteinfilter (Weeda) 674. — Breyersches Ziegelmehlfilter (Wichmann) 1263.

Metalloide.

Fabrikation des O (Jaubert) 1770. — Darst. von hochkonz., chemisch reinem H_2O_2 (Merck & Co.) 67*.
Anwendung u. Gefahren des H_2S (Goldsmith) 482. — Elektrolyt. Darst. von Persulfaten (Konsortium f. elektrochem. Industrie u. Müller) 1524*.
Verlust von N im Kammerprozefs (Inglis) 483. — Oblong- und Tangentialkammer (Meyer) 570. — Industrie der Mineralsäuren, der Soda und des Chlorkalks (Reusch) 570. — Konzentration der H_2SO_4 (Kessler) 861. — Katalytische Darst. des Schwefeltrioxyds (Lunge u. Reinhardt) 861. — Darst. von Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung von Eisenoxyd oder Kiesabbrand als Kontaktsubstanz (Verein chem. Fabr. in Mannheim) 925*. — Ausstrahlung und Leistung von Bleikammern kann durch einen zweckmäfsigen Anstrich wesentlich erhöht werden (Bakema) 1350. — Theorie des Bleikammerprozesses (Raschig) 1482; (Lunge) 1771. — Darst. von Rohstein (Schwefeleisen) in Flammöfen (Plattner) 1771.
Darst. von halogensauren Salzen durch Elektrolyse von Halogensalzlsgg. (Siemens & Halske) 748*. — Fortschritte der elektrolytischen Darst. von Chlor u. Alkalien (Neuburger) 1350.
Reinigung von HNO_3 durch Dest. (Waldbauer) 1267*. — Darst. von HNO_3 (Niedenführ) 1268*.
Kontinuierliche Darst. von NH_3 aus Abwässern durch Einblasen eines heifsen Luftstromes (Kremer) 68*. — Verwertung des freien N (Wieler) 1771.
Calciumcarbidindustrie (Wangemann) 372. — Aufbereitung von Rotgraphit und anderen graphithaltigen Stoffen unter Verwendung von Mineralölen und W. (Putz) 924*.

Alkalien und Salze leichter Metalle.

Der Ammoniaksodaprozefs v. Standpunkte der Phasenlehre (Fedotieff) 861. 1484.
Darst. von K_2CO_3 aus Kaliummagnesiumcarbonat (Salzwerke Neu-Staßfurt) 1268*.
Zerpulvern und Reinigen von Flufsspat (Propfe & Co.) 67*. — Darst. von trockenem, gelöschtem Kalk (Eldred) 487*. — Elektrolytische Gewinnung von Ca aus Calciumchlorid (Ruff & Plato) 802*; Darst. von Erdalkalimetallen, besonders von Ca (Elektrochem. Werke) 1180*.
Darst. von Barytsalzen (Schreiber) 925*.
Aluminiummagnesiumhydrosilikat (Hirzel) 372. — Verwendung von Aluminiumdraht für elektr. Leitungen (Krull) 862. — Al-Ni-Ti-Legierung (Centralstelle f. wissenschaftl.-techn. Unterss.) 1015*.
Techn. Verwendung der seltenen Erden (Wägner) 873. — Reinabscheidung von Be aus dem Gemenge mit Al u. Fe (Van Oordt) 1354*. — Reinigen von Tantalmetall (Siemens & Halske) 1678*.

Glas- und Tonwaren.

Glasindustrie (Dralle) 163. 963. — Farben in Metallgläsern u. Metallhäutchen (Garnett) 570. — Chem. Natur des Glases u. seine Eigenschaften (Granger) 742. — Quarzglas (Heraeus) 742. — Glasbildung u. Entglasung (Tammann) 797. — Schmelzen von Glas mittels Elektrizität und Heizen mit kleinstückigen Leitern (Kryptol) (Bronn) 1439. 1772.
Anwesenheit von Pb in Glasuren von Porzellanschalen u. -tiegeln (Giusti) 570. — Darst. von Bleiglasuren von geringer Löslichkeit (Thomason) 619. — Verflüchtigung von Bleioxyd aus Bleiglasuren in die Atmosphäre einer Porzellankapsel u. ihre Wrkg. auf die bleilose Glasurmasse innerhalb derselben Kapsel (Thomason) 619. — Porzellan und Keramik (Gaross) 620. — Zus. einiger keramischer Massen (Heineke) 742. — Keramische Masse (Buchner) 743. — V. von Titansäure im Ton (Vogt) 743. — Einfluß der Brenntemperatur auf die Eigenschaften des Porzellans (Vogt) 743. — Faulen der Tone (Rohland) 1264. — Brennen, Emaillierung, Marmorierung von Porzellan, Fayence etc. (Garros) 1439. — Plastizität der Silikate etc. (Garros) 1439. — Darst. haltbarer zum Schwinden oder Werfen wenig neigender Tonwaren (The Acheson Company) 1680*.

Phosphate, Dünger.

Künstliches N-haltiges Düngemittel (Cyanid-Gesellschaft) 271*. — Künstliche Düngemittel (Hampke) 571.

Zemente, Kitte, Baumaterialien.

Darst. von Sorelzement (Abel, Janson u.

Rocke) 276*. 1272*; von Schlackenzement (v. Forell) 487*. — Hochofenschlacke u. Zement im Lichte der Zulkowskischen Theorie (Canaris jr.) 620. — Sandfestigkeit d. Zemente (Gary) 963. — Schlackenzementindustrie in den Vereinigten Staaten (Pietrusky) 963. — Brennen des Portlandzements (Campbell) 1440.
Verss. mit Gipsmörteln (Gary) 964.
Konstitution des Ultramarins (Rohland) 168. — Darst. von Ultramarin (Cross) 1559*.
Ausblähungen von Ziegeln (Mäckler) 163. — Darst. feuerfester Gegenstände aus Chromerz (Bach) 1272*.

Salze schwerer Metalle.

Darst. einer O-abgebenden Mn-Verb. (Macalpine) 68*.

Metallurgie.

Metallurgie u. Hüttenkunde (Neumann) 164. 1582. 1772. — Metallurgische Forschung (v. Jüptner) 1011.

Aufbereitung.

Theorie d. Hochofenprozesses (Schenck) 268. — Rösten gemischter Schwefelerze insbesondere von kupferarmem Schwefelkies (Rambaldini) 801*. — Ausnutzung ungereinigter Hochofengichtgase (Hoffmann) 926*. — Verf. nebst Hochofen zur unmittelbaren u. ununterbrochenen Metallgewinnung aus Erzen, insbesondere zur direkten Fe-Erzeugung (Simmersbach) 965*. — Claussche Rk. (Carpenter u. Linder) 1350. — Mechan. Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart (Delprat) 1523*. 1628*. — Zusammenbacken von Erzen im elektr. Ofen (Ruthenburg) 1673*. — Feinerze als Ursache von Hochofenstörungen (Weiskopf) 1772.

Eisen.

Einfluſs von Si auf Fe (Baker) 164. — Eisenhüttenwesen in diesem Jahrhundert (Wedding) 748. — Ruthenburg-Prozeſs (Goldschmidt) 798. — Elektrothermische Darst. von Fe u. Fe-Legierungen (Neumann) 863. 1351. — Stellung der deutschen Eisenindustrie auf dem Weltmarkt (Weiskopf) 1076. — Darst. von Ferrophosphor aus Kalkphosphat (Gin) 1630*.
Entstehung der Schlacken in hüttenmännischen Prozessen. Konstitution der Schlacken, ihre industrielle Verwertung (Mathesius) 621. — Granulierung der Hochofenschlacke (Schöffel) 863.
Verglasen des Si-haltigen Roheisens u. dessen Ursache (Hudson) 622. — Einfluſs von C, Si, Mn, S u. P auf die B. der Temperkohle im Eisen (Wüst u. Schlösser) 1351. — Titanhaltiges Holzkohlenroheisen von Turrach (Hörhager) 1772.
Darst. von chromarmem Flufseisen u. Flufsstahl (Massenez) 1079*.
Darst. von Zementstahl (Von der Lippe) 271*. — Zementation der gewöhnlichen u. speziellen Stahlsorten (Guillet) 571. — Härtungsvorgänge (Rohland) 571. — Vanadinstahle (Guillet) 798. — Chromstahle (Guillet) 922. — Zementieren (Bauer) 1172. — Mn- u. C-haltiger Nickelstahl (Tresidder) 1177*. — Darst. von Tiegelstahl (Clark, Bissney u. Meffert) 1178*. — Wolframstahle (Guillet) 1351. — Stahlerzeugung unter hohem Gebläsedruck (Otto) 1351. — Molybdänstahle (Guillet) 1352. — Umwandlungstemperaturen der Stahle (Charpy u. Grenet) 1440. — Zähemachen von Manganstahl (Hadfield) 1526*. — Elektr. Oberflächenkohlung von Fe-Gegenständen (Kryptol-Gesellschaft) 1673*.

Unedle Metalle.

Unmittelbare elektrolytische Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen u. zinkhaltigen Abfallprodd. ohne Anwendung eines Diaphragmas (Siemens & Halske) 382*. — Verhüttung von Zn-Erzen (Kellermann) 622. — Zinkerze in den bergamäischen Voralpen (Pozzi) 743. — Reinigung der Zinklaugen von Eisen- u. Manganverbb. (Lucas) 926*. — Verarbeitung von im Bleihüttenbetrieb fallenden, ZnS-, Fe- u. SiO_2-haltigen Schlacken (Alberti) 1015. — Anreicherung von $ZnCl_2$-Laugen (Höpfner) 1272*. — Verarbeitung von Zn-haltigen Mischerzen durch Dest. (Sexton) 1678*.
Elektrolytische Gewinnung von chemisch reinem u. kristallinisch-kompaktem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen (Mennicke) 576*. — Abscheidung oder Trennung von Metallen (Ganelin) 968*.
Elektrolytische Metallgewinnung aus Erzen mittels unl. Anoden (Laszczynski) 268. — Auslaugen von oxydierten u. kohlensauren Cu-Erzen mittels schwefliger S. (Von Gernet Copper lim.) 275*. — Einfluſs der Verunreinigungen auf die physik. Eigenschaften des Cu (Kroupa) 622. — Verarbeitung S-, As- u. Sb-haltiger Cu-Erze, sowie Fahlerze ohne Brennstoffzusatz (Torkar) 622. — Verhüttung des Cu nach amerikanischem System, sog. „Water-jacket“ (Truchot) 798. — Gewinnung von Rohkupfer aus schwefelhaltigen Kupfererzen u. Steinen, welche wenig oder gar keine Kieselsäure enthalten (Westinghouse) 801*; von Cu aus

den bei der Behandlung von oxydierten Cu-Erzen mit einer Lsg. von schwefliger S. entstandenen Legg. (Gin) 928*. — Elektrolyt. Darst. von $CuSO_4$ u. B. von Ätzalkali u. HCl (Granier) 1630*.
Verh. einiger Metalle im Seewasser (Diegel) 373. — Darst. eines zur Reduktion im elektr. Ofen geeigneten Nickeloxyduls, (Siemens & Halske) 382*; homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen (Siemens & Halske) 626*. 802*; von Titansesquichlorid (Spence & Sons lim.) 964*.
Darst. einer Legierung aus Aluminium, Zinn, Antimon, Kupfer u. Magnesium (Manhardt) 626*. — Elektrolytische Darst. von Vanadin u. dessen Legierungen (Gin) 802*. — Darst. magnetischer Legierungen aus nichtmagnetischen Metallen (Hadfield) 1440. 1627. — Pyrophore Metallegierungen für Zünd- u. Leuchtszwecke (Auer v. Welsbach) 1628*. — Darst. einer Kupferlegierung im Verhältnis der Atomgewichte ihrer Bestandteile (Jacobsen) 1679*.

Edle Metalle.

Edelmetallgewinnung am Oberrhein in früherer Zeit (Neumann) 744. — Darst. feinster unbeschränkt haltbarer Emulsionen von Hg oder ähnlich sich verhaltenden Metallen (Schereschewsky) 928*.
Zugutemachung schlammbildender u. im Nebengestein fein eingesprengter Au-Se-Ag-Erze (Merz) 628; Au-haltiger Schlämme (Merz) 1773. — Behandlung von Schwefeltellurgolderzen mit Cyan (Wendeborn) 1011.
Abtreiben von Platinlegierungen, die Ag od. Ag u. Au enthalten (Sharwood) 268.

Verarbeitung der Metalle.

Anwendung der Galvanoplastik für nichtleitende Gegenstände (Paoli) 674. — Bearbeitung metallischer Oberflächen zum Schutz u. zur Zier (Hüttner) 1440. — Schnellkupferplastik ohne Umrührung u. Erwärmung (v. Maximowitsch) 1773.
Darst. einer roten Patina auf Gegenständen aus Cu u. Cu-Legierungen (Elkan) 802*.
Darst. von galvanischem Zink oder zinkhaltigen Niederschlägen mittels der Elektrolyse (Goldberg) 388*. — Färben von Kupfergegenständen durch Erwärmen u. darauf folgende Behandlung mit Eisenchloridlsg. (Mayer) 388*. — Löten von beliebigen Metallen auf Aluminium oder auch von Aluminium auf Aluminium (Sörensen) 388*. — Bäder für Galvanostegie (Namias) 628. — Elektrolytische Verzinkung von Eisen (Meurant) 928*. — Bäder für Vernickelung (Grésil) 1076. — Schmelzen, Löten u. Schweifsen von Metallen (Zerever) 1178*.

Zuckerfabrikation.

Kalte und warme Kalkung des Diffusionssaftes; längere und kürzere Dauer der Berührung von Kalk u. Säften (Aulard) 164. — Alkalisierung des Zuckersaftes (Meunier) 269. — Zweifache u. dreifache Saturation (Andrlík u. Stanĕk) 373. — Reinigung von Zuckerfabrikabwässern durch Gärung (v. Niessen) 487*. — Extraktion von Zucker mittels Elektrizität (Schwerin) 488*. — Vergleichende Diffusionsversuche (Besson) 571. — Mechanismus der Desinkrustation beim Eindampfen in Ggw. von Al-Legierungen (Besson) 572. — Desinkrustation mittels Al_2O_3 u. Al-Verbb. (Besson) 572. — Schnelles Entzuckern v. Zuckerabläufen u. Gewinnung v. Viehfutter (Benemann) 626*. — Gewinnung reiner konzentrierter Rübenpreſssäfte u. zuckerreicher Preſsrückstände (Steffen) 868*. — Lagerungsverss. mit Rohzucker (Herzfeld) 964. — Absondern der Rüben u. Rübenwurzeln von fremden Beimischungen (Kofán) 1356*. — Kalte u. warme Kalkung des Diffusionssaftes (Prangey u. de Grobert) 1441. — Gegenwärtiger Stand der elektrolytischen Behandlung der Zuckerfabrikationsprodd. (Gurwitsch) 1484. — Elektrolyt. Behandlung der Melasse (Gurwitsch) 1485; der Rüben- u. Zuckersäfte (Claassen) 1773.

Kohlehydrate.

Verwend. der Elektrolyse zur Fabrikation von Stärkemehl u. stärkemehlhaltigen Stoffen (Leconte) 1076.
Verhalten schwefligsaurer Salze gegen Holz u. Gerbstoffe (Bucherer) 863.

Produkte der Gärung.

Brauereigewerbe (Delbrück) 1076. — Desinfektionsmittel für den Brauereibetrieb (Will u. Braun) 1077. — Gärungsgewerbe im Jahre 1903 (Bode) 1264.
Darst. von Hartspiritus mit verseiftem Hammel- oder Hirschtalg (Hempel) 66*. — Abscheiden der leicht flüchtigen Prodd. aus Spiritus oder vergorener Maische (Pafsburg) 485*. — Spiritus- u. Spirituspräparateindustrie (Rüdiger) 572. — Anwendung von Reinhefe in Melassebrennereien u. Verarbeitung v. Melasseschlempe auf Dünger (Werner-Kues) 624. — Spiritus- u. Preſshefefabrikation (Hanow) 744; (Heinselmann) 928.
Umwandlungen der Eiweifskörper während

des Mälzens u. Brauens (Weis) 373. — Einfluſs der Metalle auf gärende Fl. (Nathan) 374. — Bier u. Metalle (Seyffert) 572; (Brand) 1441. — Maischprozeſs (Lintner) 864. — Einfluſs der Maischwassermenge auf die Zus. des Bieres (Jalowetz) 928. — Neuere Maischverfahren (Prior) 928. — Oberflächeneinflüsse beim Bier (Emslander u. Freundlich) 1178. — Ausslüfsen der Maischrückstände u. der Rückstände der Würzen (Prandtl) 1176*. — Wassergehalt des Malzes u. seine Beziehungen zu Schrot u. Ausbeute (Regensburger) 1264.

Verteilung der diastatischen Enzyme des Grünmalzes (Fürstl v. Teicheck) 375. — Stärke abbauende Enzyme im Grünmalz (Pollak) 376. — Mehlige u. speckige Gerste (Herrlinger u. Luff) 1077.

Inversion des Zuckers in den gegipsten Weinen (Magnanini u. Venturi) 376. — Chemie im Dienste der Weinbehandlung u. Weinbeurteilung (Möslinger) 864. — Ergebnisse der Weinstatistik für 1902 (Schmidt) 1174. — Ergebnisse der Moststatistik für 1903 1174.

Verbesserung der Maisch- u. Gärführung mittels unterschwefligsaurer Salze (Kusserow) 66*.

Fette und Wachs.

Fettindustrie, Seifen- u. Kerzenfabrikation (Bornemann) 164. — Fermentative Fettspaltung in der Pharmazie u. Industrie (Lami) 359. 1265. — Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zur industriellen Extraktion von Fettsubstanzen (Bianchini) 376. — Entfärbung u. Entsäuerung von Olivenkernölen (Perciabosco) 624 — Theorie des Verseifungsprozesses (Balbiano) 674; (Fanto) 1264. — Walöl (Stevenson) 744. — Sterilisieren von Natur- und Kunstbutter und Milch (de Bock) 867*. — Fette und fette Öle (Bornemann) 924. — Theorie u. Praxis der Deglycerinierung der Fette (Heller) 924. — Darst. zur ununterbrochenen Dest. von Fetten, Ölen u. Teeren (Bockelberg u. Sachse) 968*. — Käseindustrie in Portugal (Pereira u. Mastbaum) 1582. — Entfernung des in den festen Extraktionsrückständen enthaltenen Fettlösungsmittels (Bergmann u. Berliner) 1677*.

Seifenindustrie (Marre) 376; (Heller) 483. 964. — Darst. einer salbenförmigen Salicylsäureseife (Reifs) 1180*. — Darst. einer unlöslichen Seife (Krebitz) 1271*.

Darst. leicht u. haltbar emulgierender, wasserl., aromat. KW-stoffe (Gesellsch. z. Verwert. der Bolegsch. wasserl. Mineralöle u. KW-stoffe) 1677*.

Organische Präparate verschiedener Art.

Gewinnung aromatischer Substanzen (Binz) 1174. — Darst. von Trockenpräparaten aus tierischen und pflanzlichen Säften (Meyer) 1180*.

Erzeugung von Antikörpern (Farbwerke) 1271*. — Darst. von Sera für den Nachweis bestimmter Eiweifsarten (Kurter) 1271*. — Auflösung von Seetang durch kohlensaure Alkalien (Herrmann) 1443*.

Nahrungsmittel.

Darst. einer der Frauenmilch ähnlichen Säuglingsnahrung aus Kuhmilch (Baumann) 486*. — Verfahren, fl. u. pastenförmige Stoffe in eine poröse u. trockene, sich schnell lösende Dauerform zu bringen (Pataky) 487*.

Verwendung der Melasse als Futtermittel (Bolis) 488. — Darst. eines Futtermittels aus Melasse und festen Zusatzstoffen (Raabe) 867*.

Färberei.

Farbenindustrie (Kapff) 573. — Theorie des Färbens (Willstätter) 1485.

Beizen, Waschen, Bleichen.

Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären Metallbeizung (Heermann) 674. 1077. — Beziehungen der Beizenfarbstoffe zu ihren Befestigungsmitteln auf der Faser (Möhlau und Steimmig) 744. — Beizen in der Seidenfärberei (Knapstein) 864. — Beizen und Färben von Wolle (Schrader) 925*. — Beziehungen zwischen der chem. Konstitution organ. Farbstoffe u. ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen (Möhlau u. Steimmig) 1352. — Behandeln v. Geweben etc. mit flüchtigen Lösungsmitteln (Barbe) 1629*.

Färben, Appretieren, Drucken.

Tinktorielles Verh. der drei isomeren Oxyazobenzole (Prager) 164. — Erzeugung von Weifs- u. Buntreserven auf pflanzlichen Gespinsten (Badische) 747*. — Anwendung der haltbaren Hydrosulfite in der Druckerei (Schmid) 865. — Färben von Haaren (Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation) 1078*. — Verhalten der Wollfaser gegen saure Farbstoffe (Knecht) 1265. — Bedrucken von Geweben (Schmid) 1523*; von Kammzug (Vigoureuxdruck) (Gaudit) 1524*. — Seide u. Wolle als Farbstoffbildner (Pauly u. Binz) 1582. — Saures Indigoätzbad

ohne Oxalsäure (Schaposchnikoff und Kadygrob) 1583.

Farbstoffe, künstliche.

Farbstoffe (Schwalbe) 165. 964. 1778. — Neue Farbstoffe in der Färberei (Reverdin) 745. 1583. — Chemie der natürlichen Farbstoffe (Rupe und Demant) 1174. — Färbungen mit Sulfanilsäurederivv. (Garros) 1485.

Monoazofarbstoffe. Darst. brauner beizenziehender Monoazofarbstoffe (Farbwerke) 168*; von Azofarbstoffen aus α-Aminoanthrachinon (Farbenfabriken) 272*. — Elektrolyt. Darst. von Azofarbstoffen (Boehringer & Söhne) 273*. — Darst. von gelben zur Farblackdarst. geeigneten Monoazofarbstoffen (Farbwerke) 273*; eines für Farblackdarst. geeigneten Monoazofarbstoffs (Kalle & Co.) 273*. — Fluorazone (Paul) 865. — Darst. blauer Monoazofarbstoffe aus Diaminokresoläthern (Gesellschaft für chem. Industrie, Basel) 1013*; von Monoazofarbstoffen aus p-Aminoalkylanilinen (Badische) 1014*; blauer Monoazofarbstoffe aus Diaminochlorphenoläthern (Gesellschaft für chem. Industrie, Basel) 1014*; gelbroter, zur Farblackdarst. geeigneter Monoazofarbstoffe aus Anthranilsäurealkylestern (Badische) 1079*; beizenfärbender Monoazofarbstoffe (Oehler) 1270*; von Monoazofarbstoffen (Chem. Fabriken vorm. Weiler Ter-Heer) 1355*; echter unl. rotbrauner Azofarbstoffe auf der Faser (Farbwerke) 1524*; eines zur Farblackbereitung geeigneten roten Monoazofarbstoffs (Badische) 1674*; schwarzer nachchromierbarer Monoazofarbstoffe (Badische) 1674*; gelber bis orangegelber, zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe (Badische) 1675*.

Polyazofarbstoffe. Darst. substantiver Disazofarbstoffe aus Benzoyl-2,5,7-aminonaphtolsulfosäure (Oehler) 272*; von substantiven Disazofarbstoffen (Oehler) 272*; primärer Disazofarbstoffe aus Aminonaphtoldisulfosäuren (Kalle & Co.) 750*; von Polyazofarbstoffen aus 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure (Schoellkopf, Hartford u. Hanna Comp.) 750*.

Oxyazofarbstoffe. Darst. beizenziehender o-Oxyazofarbstoffe (Farbwerke) 749*; eines o-Oxyazofarbstoffs aus 2,4-Dichlor-1-naphtylaminosulfosäure (Badische) 750*; nachchromierbarer o-Oxyazofarbstoffe (Badische) 1675*.

Schwefelfarbstoffe. Darst. von violettblauen bis violetten substantiven Schwefelfarbstoffen (Badische) 274*; eines orangebraunen Schwefelfarbstoffs (Cassella & Co.) 274*; eines gelben substantiven Schwefelfarbstoffs (Farbwerke) 274*; eines orangegelben Schwefelfarbstoffs (Farbwerke) 274*. — Immedialreinblau (Gnehm u. Kaufler) 488. 1011. — Substantive Schwefelfarbstoffe (Pollak) 677. — Darst. blauer, substantiver Farbstoffe (Badische) 799*; eines blauen Schwefelfarbstoffs (Farbwerke) 799*. 966*; (Kalle & Co.) 1527*; eines gelben Schwefelfarbstoffs (Aktiengesellschaft für Anilin-Fabr.) 799*; eines orangefarbigen Schwefelfarbstoffs (Farbwerke) 966*. — Schwefelfarbstoffe (Friedländer und Mauthner) 1174.

Wollfarbstoffe. Darst. eines gelben Farbstoffs (Turner) 273*.

Baumwollfarbstoffe. Darst. eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs (Badische) 800*; (Aktien-Ges. f. Anilin-Fabrikation) 966*; (Farbwerke) 1675*.

Pflanzen- und Tierfarben.

Verwendung natürlicher Farbstoffe in der Färberei u. deren Wertbest. (v. Cochenhausen) 376.

Mineralfarben und Anstriche, Lacke.

Darst. von Farblacken (Badische) 378*. 379*; von lichtechten Farblacken (Farbenfabriken) 379*. 1559*. — Darst. einer weifsen Anstrichfarbe (Farbwerke W. A. Hospelt) 379*; wasserabstofsender u. isolierender Schutzmittel (Roth) 380*. — Lacke (Tixier) 573; u. Firnisse. Analyse u. Fabrikation (Lippert) 745. — Darst. von fetten Lacken u. harshaltigen Firnissen (Traine) 1178*. — Bleifarben (Liebig) 1773.

Firnis, Sikkative, Klebemittel und Farbstifte. Darst. eines Firnisersatzes aus Harzöl (Blume) 968*. 1270*.

Kitte (Sadtler) 269. — Darst. eines Kaseïnklebemittels (Jeromin) 927*. — Anwendung des Formalins im Leimbetriebe (Winternitz) 1266. — Darst. eines Klebemittels (Hey) 1676*.

Photographie.

Herst. farbiger Photographien (Lumière, A. u. L.) 165. — Entwickeln in alkal. Lsg. mit sonst nur in Sulfitlsg. wirksamen Entwicklern (Löbel) 269. — Darst. photographischer Silberhaloidgelatineemulsionen (Witt) 275*. — Photographische Druckverff., z. B. Gummi- u. Pigmentdruck, Ozotypie, Kallitypie, Katatypie etc. (Demeler) 484. — Sensibilisierung photographischer Emulsionen mit Farbstoffen (Kieser) 487*. — Einfluſs der Art des

Entwicklers auf die Korngröfse d. reduzierten Silbers (Lumière, A. u. L., und Seyewetz) 745. — Wissenschaftl. Photographie (Schaum) 1012. — Darst. panchromatischer Platten oder Halogensilberemulsionen von besonders grofser Rotempfindlichkeit (Farbwerke) 1015*; von Silbersalzemulsionen von gleichbleibender Empfindlichkeit (Gaedicke) 1679*. — Lichtempfindlichkeit der Leukobasen organ. Farbstoffe u. ihre Anwendung zur Darst. photographischer Bilder (König) 1773. — siehe auch: Photochemie VII.

Harze und ätherische Öle.

Wertschätzung des Guayrulekautschuks (Marckwald u. Frank) 377. — Bleiglätte u. Vulkanisation (Schulze) 377. — Unters. von Guttapercha u. verwandter Gummiarten (Berry) 745. — Schellackersatzmittel. Kunstschellacke (Andés) 964. — Verf. zum Regenerieren von Kautschuk- und Guttaperchaabfällen (Chautard u. Kessler) 968*.

Riechstoffe.

Darst. künstl. Blumengerüche (Heine & Co.) 1677*.

Faserstoffe.

Behandeln von Rohbaumwolle, baumwollenen Gespinsten oder Geweben (Perkin jr. u. Whippe Brothers Tod) 66*. — Wrkg. des Mercerisierens auf Affinität zu Farbstoffen (Dreaper) 1354.

Entfetten von nasser Wolle (Maertens) 1678*.

Ersticken der Seidenraupen durch künstl. Kälte (de Loverdo) 269. — Faser- und Spinnstoffe (Massot) 377. — Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu chargierter Seide (Gnehm) 677.

Darst. künstl. Textilfäden aus Zelluloselagg. (Thiele) 1179*.

Darst. von Papier (Arendt u. de la Rogère) 1272*.

Künstliche Massen.

Darst. hornartiger Prodd. (Lederer) 382*. 1180*; (Horn) 801*.

Zelluloid.

Galalith u. Zelluloid (Hassach) 866.

Künstliche Seide.

Viskose (Margosches) 269. — Darst. von künstl. Fäden aus Viskose (Henckel v. Donnersmarck) 381*. 928*. — Kunstseide in den Jahren 1902/1903 (Thiele) 745. — Darst. künstlicher, glänzender Fäden, Films und Apprets (Vereinigte Kunstseidefabriken) 1678*.

Holzimprägnierungsmittel. Imprägnieren u. Feuersichermachen von Holz mittels Ammoniumsulfats und Borsäure (Beaulieu-Marconnay) 382*. — Schwarzer, gegen SS. und Alkalien unempfindlicher Anstrich für Laboratoriumstische (Jean) 746.

Brenn- und Leuchtstoffe.

Best. der Koksausbeute bei Steinkohlen u. Steinkohlenbriketts (Constam u. Rougeot) 165. — Best. des Gehaltes an Bindemittel bei Steinkohlenbriketts (Constam u. Rougeot) 484. — Verkokung der Braunkohle im Zeiltal in Ungarn (Semlitsch) 624. — Abdest. der Steinkohle durch hoch erhitztes Gas (Blafs) 1627.

Ununterbrochenes Gewinnen von Torf aus dem Moor (Krupp und Heine) 747*. — Entwässerung von Torf durch Elektroosmose u. Druck (Farbwerke) 1524*.

Mineralöle (Holde) 166. — Anilintoluidinöle aus russischer Naphta (Ogloblin) 270. 746. — Optische Unters. der Naphta u. ihrer Destillationsprodd. (Rakusin) 270. — Erdölindustrie (Kissling) 485. — Darst. von Nitroprodd. aus Petroleum (Edeleanu u. Filiti) 1177*. — Petroleumäther oder Benzin (Garry u. Watson) 1266.

Darst. einer längere Zeit haltbaren Emulsion aus Teeröl und wss. Chlorzinklsg. (Berliner Holzcomptoir) 379*. — Dest. von Steinkohlenteer unter Anwendung von hohem Vakuum im Destillationsapp. mit Innenheizung (Weyl) 749*. — Behandlung von rohen Teer- u. Mineralölen behufs Gewinnung eines geruchschwachen viskosen Öles und eines schwefelfreien leichten Oles (Rütgerswerke, A.-G.) 800*. — Schwere Teeröle (Hodurek) 924. — Braunkohlenteer (Ihlder) 1774.

Erzeugung von Leuchtgas aus Kohle in stehenden Retorten (Settle u. Padfield) 380*. — Erzeugung von Leuchtgas (Duttenhofer) 801*. — Erzeugung von Leuchtgas in mit Nebenräumen ausgestatteten Retorten (Steinicke) 801*.

Reinigung des Acetylengases (Maquenne) 1486.

Autocarburierung von Wassergas (Kobbert) 166. — Erzeugung von Kohlenoxydwassergas u. Wassergas in kontinuierlichem Betriebe (Watergas Maatschappij Systeem Dr. Kramers en Aarts) 380*. — Kontinuierliche Erzeugung von Wassergas (Clauss) 381*. — Darst. von Wassergas (Maschinenbauanstalt Humboldt) 867*. 1178*.

Carburieren von Luft durch Kohlenwasserstoff (Van der Made) 801*.
Darst. mit Osmium überzogener oder imprägnierter Glühkörper für elektrische Glühlampen (Lang) 749*. — Darst. feinster Glühfäden aus Osmium (Heil) 927*. — Darst. von Glühkörpern aus Wolfram oder Molybdän für elektr. Glühlampen (Just u. Hanaman) 927*. — Erzeugung von Wasserstoffglühlicht (Mewes) 1078*. — Darst. homogener Körper schwer schmelzbarer Metalle aus Metallpulvern (Siemens & Halske) 1267*. — Leuchtsalze u. Beleuchtungskörper (Bunte) 1627.
Erhitzen in wissenschaftl. Laboratorien mittels Alkoholen (Linari) 1266. — Heizung mit Teerölen (Rispler) 1486.

Sprengstoffe, Zündwaren. Explosionen.

Sprengstoffindustrie (Hampke) 877. — Formen u. Trocknen der Sprengstoffe (Dupré) 485. — Prüfung der Stabilität von Nitrozellulose (Bergmann u. Junk) 746. — Das älteste Dokument zur Geschichte des Schießpulvers (Guttmann) 866. — Darst. einer Zündmasse für Zündhölzer (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron) 867*. — Der Schenckesche hellrote Phosphor u. seine Verwendung in der Zündholzindustrie (Marquart) 1077. — Erhöhung der Explosionsfähigkeit von Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol als Treibmittel für Explosionsmotoren (de Mare) 1079*.

Leder und Gerberei.

Gewinnung von Gerbstoffextrakten (Bühler) 924. — Gerberei (Paefsler) 924. — Veränderlichkeit der Gerbstoffgehalte der aus verschiedenen Gerbmaterialien und -extrakten hergestellten Brühen (Paefsler) 1078. — Einfluß der in natürl. Wässern vorkommenden Chloride auf die Auslaugung von Gerbmaterialien (Paefsler) 1441. — Verhalten von schwefligsauren Salzen in Gerbstoffextrakten bei Ggw. von Luft (Lepetit u. Satta) 1442. — Gerbmaterialien, Verfälschung (Paefsler) 1442. — Entfärben u. Klären von organ. Fll. (Cloives und Hatschek) 1629*. — Vorbereitung von mineral- oder chromgarem Leder für die Leimdarst. (Vogtmann & Co.) 1676*. — Technologie des Quebrachoextraktes (Junghahn) 1774.

Verschiedenes.

Reinigung mißfarbiger Perlen (Odernheimer) 485. — Analyse des in den Urnen von Maherpra enthaltenen Na (Lortet u. Hugounenq) 624. — Wiederherst. der durch Feuersbrunst in Turin beschädigten Codices (Guareschi) 1774.

Patente.

Seite 66. 166. 270. 378. 485. 574. 624. 677. 747. 799. 867. 924. 964. 1012. 1078. 1176. 1267. 1354. 1443. 1486. 1523. 1557. 1628. 1672.

Bibliographie.

Seite 72. 276. 383. 488. 576. 627. 680. 803. 868. 1016. 1488. 1528. 1560. 1583. 1632. 1680. 1775.

Abkürzungen im Texte.

A. Alkohol.
a. unsymmetrisch.
absol. absolut.
Ä. oder Ae. Äther.
äth. ätherisch.
alkal. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
At.-Gew. Atomgewicht.
AZ. Acetylzahl.
Best. Bestimmung.
B. Bildung.
Bzl. Benzol.
Bzn. Benzin.
ca. circa.
Chlf. Chloroform.
D. Dichte. (Spez. Gewicht).
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_4. Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.
D.D. Dichten.
DD. Dampfdichte.
DE. Dielektrizitätskonstante.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
EMK. Elektromotorische Kraft.
Entw. Entwickelung.
EZ. Esterzahl.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
fl. flüssig.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
Herst. Herstellung.
k. kalt.
K. elektr. Dissoc.-Konst.
Kp. Siedepunkt.
Kp_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
KW-stoff Kohlenwasserstoff.
kons. konzentriert.
korr. korrigiert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mol.-Gew. Molekulargewicht.
Mol.-Refr. Molekularrefraktion.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
n. normal; dagegen bedeutet:
N- an Stickstoff gebunden.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent.
‰ Promille.
%ig. prozentig.
‰ig. promillig.
Prod. Produkt.
rac. racemisch.
Rk. Reaktion.
S. Säure.
s. symmetrisch.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
SZ. Säurezahl.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unt. d. Mikroskop.
V. Vorkommen.
v. benachbart.
Verb. Verbindung.
verd. verdünnt.
Verf. Verfahren.
Vf. Verfasser.
Vers. Versuch.
VZ. Verseifungszahl.
W. Wasser.
w. warm.
Wrkg. Wirkung.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
zwl. ziemlich schwer löslich.
Zus. Zusammensetzung.

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B. Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, SS. Säuren, Vff. (die) Verfasser.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24.8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

Nr. I. 1904. Bd. II.
S. 1–72.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. Alexander in Charlottenburg. — Dr. Burian in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. Dauge in Riga. — Dr. Düsterbehn in Heidelberg. — Dr. Fr. Etzold in Leipzig. — Prof. J. Hazard in Leipzig. — Dr. Helle in Charlottenburg. — Dr. Henle in Krefeld. — Dr. Hönigsberger in Berlin. — Dr. M. Krüger in Charlottenburg. — Dr. O. Lutz in Riga. — Dr. Mach in Marburg. — Dr. A. Meussen in Charlottenburg. — Dr. Mittasch in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. Neuberg in Berlin. — Dr. B. Prager in Berlin. — Prof. Dr. B. Proskauer in Charlottenburg. — Dr. W. A. Roth in Berlin. — Dr. Roth in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. Sachse in Berlin. — Dr. R. Stelzner in Berlin. — Dr. H. Volland in Berlin. Dr. R. Woy in Breslau.

Commissions-Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Zeliner, Sicherheits-Luft- und -Wasserbad 1.
Lutz (K.), Flüssigkeitsthermoregulator 1.
Houben (J.), Dephlegmator zur fraktionierten Dest. und zur Rückflußkühlung 1.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hegg (R.), Valenz und periodisches System. Theorie der Molekularverbb. 2.
Nernst (W.), Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf Gemische von Toxin und Antitoxin 3.
Spring (W.), Zers. saurer Sulfate infolge mechanischer Deformation 4.
Lobry de Bruyn (C. A.) u. Wolff (L. K.), Nachw. der Ggw. gelöster Moleküle durch die optische Methode von Tyndall 4.
Van Calcar (R. P.) und Lobry de Bruyn (C. A.), Konzentrationsänderungen und Auskristallisieren gelöster Stoffe unter dem Einfluß der Centrifugalkraft 5.
Berthelot, Anwendung von Wechselströmen in der Chemie 5.
Ignatius (B.), Mikroskop. Zustand der Pole u. die Spektren bei elektr. Entladungen 6.
Blondlot (R.), X-Strahlen und n-Strahlen 6.
Becquerel (J.), Wirkung von n-Strahlen 6.
Berndt (G.), Einw. von Selenzellen auf die photographische Platte 6.
Curie (P.) und Laborde (A.), Radioaktivität von Gasen aus Mineralquellen 7.
Tommasina (Th.), Durch Emanation von glühenden Metalldrähten induzierte Radioaktivität 7.
Berthelot, Grenzen der Wahrnehmbarkeit für Gerüche und Emanationen 7.
Sachs (F.), Chemie bei extremen Temperaturen 7.
Teclu (N.), Kennzeichnung der Flamme 8.
Maquenne (L.), Bestimmung des Schmelzpunktes 8.
Martin (G.), Flüchtigkeit von Verbb. und innermolekulare Kräfte 9.
Teclu (N.), Darst. des Knallgases 9. — Elektrolyse des Wassers 10.

Anorganische Chemie.

Bestelmeyer (A.), Siedender Sauerstoff 10.
Elbs (K.) u. Becker (K.), Elektrochemische

Darst. unterschwefligsaurer (hydroschwefligsaurer) Salze 11.
Plotnikoff (W. A.), Elektrisches Leitvermögen der Lagg. in Brom 11.
Marie (C.), Unterphosphorige Säure 11.
Guinchant und Chrétien, Kryoskopische Unters. von Lagg. in Schwefelantimon 12.
Stock (A.) und Guttmann (O.), Zers. des Antimonwasserstoffs 12.
Vigouroux (E.), B. von Siliciumwasserstoff durch Synthese aus den Elementen 13.
Dufour (A.), Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums in Wasserstoff 13.
Moissan (H.) und Siemens (F.), Löslichkeit des Siliciums im Zink und im Blei 13.
Guye (Ph. A.), Best. der Molekulargewichte permanenter Gase; Atomgewichte von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff 13.
Lami (P.), Kaliumpercarbonat 13.
Steiner (O.), Glockenverf. zur Elektrolyse wss. Lagg. der Alkalichloride 13.
Moissan (H.), Darst. und Eigenschaften des Cäsium- und Rubidiumammoniums 14.
Baxter (G. P.), Spez. Gewichte von Lithiumchlorid, -bromid und -jodid 14.
Moissan (H.), Elektrolyse von $CaCl_2$ 15.

Organische Chemie.

Iklé (M.), Ultrarotes Absorptionsspektrum einiger organischer Fll. 15.
Bone (W. A.) u. Stockings (W. E.), Langsame Verbrennung des Äthans 16.
Moissan (H.), Darst. der Carbide und Acetylenverbb. durch Einw. von Acetylen auf die Alkali- und Erdalkalihydrüre 16.
Brühl (J. W.), Alkoholate 16. — B. von Oxymethylenverbb. 17.
Southerden (F.), Umwandlung von Isopropylalkohol in Isopropyläther durch Schwefelsäure 18.
Locquin (R.), Synthetischer Isoamylalkohol und Amylalkohol des Handels 18.
Moissan (H.), Acetylenverbb. $C_2Cs_2 \cdot C_2H_2$, $C_2Rb_2 \cdot C_2H_2$ und Carbide des Cäsiums und Rubidiums 19.
Meyer (R. J.) und Bertheim (A.), Alkylverbb. des Thalliums 19.
Bodroux (F.), Synthese der Aldehyde 21.
Drugman (J.) u. Stockings (W. E.), Einw. von Schwefelwasserstoff auf Lagg. von Formaldehyd und Acetaldehyd 21.
Seyewetz (A.) u. Gibello, Neue Polymere des Formaldehyds 21.
Bugarsky (St.), Einw. von Brom auf Acetaldehyd in wässeriger Lag. 22.
Rengade (E.), Einw. von Kohlensäureanhydrid auf die Metallammoniumverbb. 22.
Silberrad (O.) u. Easterfield (Th. H.), Einw. von Halogenen auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester 22.
Rosenlew (E.), Darst. der racemisch-inaktiven, sowie der konfigurations-inaktiven 2,5-Dioxyadipinsäure 23.
Fichter (F.) und Pfister (A.), Penten- und Hexensäuren 23.
Patterson (Th. St.), Drehungen des Methyl-, Äthyl- und n-Propyltartrats bei verschiedenen Temperaturen 24.
Baugé (G.), Kristallin. Chromotartrat 25.
Bouveault (L.) u. Locquin (R.), Darst. der substituierten Acylessigester 25.
Locquin (R.), Homologe der Butyryl- und Isovalerylessigester 25. — Homologe der Caproyl- und Isocaproylessigester 26.
Fichter (F.) u. Wortsmann (Ch.), Nitrobenzylierte Acetondicarbonsäureester 26.
Bouveault (L.) und Wahl (A.), Darst. der α,β-Diketonester 27.
Angeli (A.), Diazofettsäuren 27.
Roux (E.), Mannamin 28.
Lowry (Th. M.), Mutarotation der Glucose und Galaktose 28.
Guillemard (H.), Dibromäthylcarbylamin 28.
Bruce (W. M.), Sauerstoffäther des Harnstoffs 29.
Poulsson (E.), „Isokreatinin“ und dessen Identität mit Kreatinin 30.
Hantzsch (A.) u. Wolvekamp (M.), Konstitution der sogen. Dithiocyansäure und Persulfocyansäure 31.
Reverdin (F.), Dresel (A.) u. Delétra (E.), Chlordinitrotoluol, $C_6H_2(CH_3)(Cl)(NO_2)(NO)_2$ (1,3,4,6), und ein Chlortrinitrotoluol 33.
Willgerodt (C.) und Lewino (P.), Derivv. des 2,3′-Dimethyl-4′-jodazobenzols und des m-Bromjodbenzols mit mehrwert. Jod 34.
Schultz (G.) und Stäble (R.), Chinonsulfosäure 36.
Gärtner (S.), Chloralaminverbb. 38.
Ullmann (F.), Meyer (G. M.), Loewenthal (O.) und Gilli (E.), Symmetrische Diphenylderivv. 39.
Reverdin (F.) und Delétra (E.), Derivv. des 4-Oxy-2′,4′-dinitrodiphenylamins 44.
Renz (C.) und Hoffmann (M.), Kondensationsrkk. des Thallins und Cotarnins 44.
Borsche (W.) und Spannagel (M.). α,β-Diacylpropionsäureester und primäre Hydrazine 44.

Physiologische Chemie.

Patten (A. J.) und Hart (E. B.), Phosphorverb. in der Weizenkleie 46.
Kunz-Krause (H.), V. aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbb. im Pflanzenreich 47.
Kunz-Krause (H.) u. Schelle (P.), Cyklogallipharsäure, V. in den Galläpfeln 47.
Fernbach (A.) und Wolff (J.), Stärkegerinnung 47.
Nicloux (M.), Verseifungsvermögen der Ricinussamen 47.
Petit (P.), Einw. der Wärme und der Acidität auf die Amylase 48.
Charabot (E.) und Laloue (G.), Cirkulation der Riechstoffe bei der Pflanze 48.
Kostytschew (S.), Atmungsenzyme der Schimmelpilze 48.
Maximow (N. A.), Atmung 49.

Borsi (A.), B. von Indol und Bestäubung (impollinazione) von Vinca Mocanera L. 49.
Aso (K.), Reizwirkung von Bromkalium auf Pflanzen 49. Von Thorium- und Cerium-salzen auf phanerogame Pflanzen 49.
Aso (K.) und Suzuki (S.), Reizwirkung von Jod- und Fluorverbb. auf Pflanzen 50.
Becquerel (P.), Widerstandsfähigkeit gewisser Samen gegen absoluten A. 50. — Wirkung der Anästhetica auf die Quellen von n-Strahlen 50.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hesse (G.), Herst. von Nährböden und Bakterienzüchtung 50.
Omelianski (W.), Veränderungen der Leinstengel unter Einw. der Mikroben der Pektin- und Zellulosegärung 51.
Harden (A.) und Joung (W. J.), Gärvers. mit Preßsaft aus obergäriger Hefe 51.
Henneberg (W.), Verhalten einiger Kulturheferassen bei verschiedenen Temperaturen. Enzymtätigkeit, Lebensdauer, Haltbarkeit und Absterben der Hefen 52.
Kastle (J. H.) und Elvove (E.), Ammoniumsulfocyaat und Thioharnstoff als N-Quellen für Pilze und Mikroorganismen 54.
Wirgin (G.), Keimtötende und entwicklungshemm. Wirkk. von Alkoholen der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylreihen 55.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Gilson (E.), Stärke als Zusatz zur Margarine zwecks Kenntlichmachung derselben 56.
Kerp (W.), Schweflige S. im Wein 56. — Aldehydschweflige S. im Wein 56. — Gebundene schweflige Säuren 57. 59.
Schmidt (H.), V. der schwefligen S. in Dörrobst und einigen anderen Lebensmitteln 59.
Mann (H. H.), Analysen alkoh. Getränke der Eingeborenen von Indien 60.

Analytische Chemie.

Kippenberger (C.), App. zur Maßanalyse 60.
de Koninck (L. L.), Best. des spez. Gew. von Fll. mit Hilfe der Mohr-Westphalschen Wage 60.
Nasini (R.) und Anderlini (F.), Spektroskopische Prüfung von vulkanischen Prodd. nach der Bunsenschen Methode 60.
Arth (G.), Best. des Heizwertes der Hochofengase durch die kalorimetrische Bombe 61.
Amberg (R.), Elektroanalyse unter Anwendung rotierender Elektroden 61.
Salm (E.), Best. des H'-Gehaltes einer Lsg. mit Hilfe von Indikatoren 61.
Roth (W. A.), Salzsäurelsg. als Urmaß für die Titrimetrie 61.
Pozzi-Escot (M. E.), Best. des Schwefels in organischen Stoffen 62.
Jones (Ch.), Nachw. von Chloriden in Ggw. von Bromiden 62.
Ville (J.) u. Derrien (E.), Best. der Chloride im Harn 62.
Sellier (E.), Best. des Ammoniaks in pflanzlichen Prodd. 63.
Débourdeaux (L.), Stickstoffbest. 63.
Köhler (J.), Best. geringer Arsenmengen in Tapeten, Zeug etc. 63.
Lacombe (H.), Trennung der Cererden 63.
de Koninck (L. L.), Zur Wahl des Oxydationsmittels für Eisenoxydulsalze in Rücksicht auf die titrimetrische Best. oder Trennung von Mangan 64.
v. Knorre (G.), Verwendung des Nitrosonaphtols in der quantitativen Analyse 64.
Hoitsema (C.), Angebliche Änderung der Volhardschen Silberbest. 65.
de Koninck (L. L.), Fällung der Kupferoxydsalze durch Kalilauge 65.
Jannasch (P.) u. Stephan (C.), Best. und Trennung des Platins von K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Wo, Co, Ni, Cu, Zn und Cd in NH_3-Lsg. durch Hydrazin 65.
Amberg (R.), Elektrolytische Fällung des Palladiums 66.

Patente.

Kusserow (R.), Verbesserung der Maisch- und Gärführung mittels unterschwefligsaurer Salze 66*.
Perkin jr. (W. H.) u. Whippe Brothers & Tod ltd., Behandeln von Rohbaumwolle, baumwollenen Gespinsten oder Geweben 66*.
Hempel (H.), Herst. von Hartspiritus 66*.
Holle (A.) & Cie., Oxydation von Fll. und Ausscheidung von Ndd. durch Oxydation 67*.
Merck (E.), Darst. von hochkonz., chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd 67*.
Chemische Fabrik C. A. Propfe & Co., Zerpulvern und Reinigen von Flußspat 67*.
Dreher (C.), Abscheidung der Titansäure aus Gemischen derselben 67*.
Kremer (Ch.), Kontinuierliche Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern durch Einblasen eines heißen Luftstromes 68*.
Macalpine (Th.), Herst. einer leicht Sauerstoff abspaltenden Manganverb. 68*.
Heine & Co., Gewinnung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ aus Petitgrainöl 69*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Cyanacetylcyanamid 69*.
Wohl (A.), Herst. von Acetylchlorid 69*.
Zelinsky (N.), Gewinnung von organischen SS., bes. Fettsäuren aus Rohnaphta 70*.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Darst. von p-Aminoacetylphenylglycin aus Acetylphenylglycin 70*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Elektrolytische Oxydation organischer Substanzen 71*.
Dreyfus (C.) u. Dreyfus (H.), Darst. eines α-Naphtalids des α-Naphtisatins und eines β-Naphtalids des β-Naphtisatins 71*.

Bibliographie 72.

Namenregister.

Abegg, R. 2.
Amberg, R. 61. 66.
Anderlini, F. 60.
Angeli, A. 27.
Arth, G. 61.
Aso, K. 49. 50.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 70.
Baugé, G. 25.
Baxter, G. P. 14.
Becker, K. 11.
Becquerel, J. 6. 50.
Becquerel, P. 50.
Berndt, G. 6.
Bertheim, A. 19.
Berthelot 5. 7.
Bestelmeyer, A. 10.
Blondlot, R. 6.
Bodroux, F. 21.
Bone, W. A. 16.
Borsche, W. 44.
Borzi, A. 49.
Bouveault, L. 25. 27.
Bruce, W. M. 29.
Brühl, J. W. 16. 17.
Bugarsky, St. 22.
Charabot, E. 48.
Chemische Fabrik C. A. Propfe & Co. 67.
Chrétien 12.
Curie, P. 7.
Débourdeaux, L. 63.
Delêtra, E. 33. 44.
Derrien, E. 62.
Dreher, C. 67.
Dresel, A. 33.
Dreyfus, C. 71.
Dreyfus, H. 71.
Drugman, J. 21.
Dufour, A. 13.
Easterfield, Th. H. 22.
Éginitis, B. 6.
Elbs, K. 11.
Elvove, E. 54.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 69.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 71.
Fichter, F. 23. 26.
Fernbach, A. 47.
Gärtner, S. 38.
Gibello 21.
Gilli, E. 39.
Gilson, E. 56.
Guillemard, H. 28.
Guinchant 12.
Guttmann, O. 12.
Guye, Ph. A. 13.
Hantzsch, A. 31.
Harden, A. 51.
Hart, E. B. 46.
Heine & Co. 69.
Hempel, H. 66.
Henneberg, W. 52.
Hesse, G. 50.
Hoffmann, M. 44.
Hoitsema, C. 65.
Holle, A. & Cie. 67.
Houben, J. 1.
Iklé, M. 15.
Jannasch, P. 65.
Jones, Ch. 62.
Joung, W. J. 51.
Kastle, J. H. 54.
Kerp, W. 56. 57. 59.
Kippenberger, C. 60.
Knorre, G. v. 64.
Köhler, J. 63.
Koninck, L. L. de 60. 64. 65.
Kostytschew, S. 48.
Kremer, Ch. 68.
Kunz-Krause, H. 47.
Kusserow, R. 66.
Laborde, A. 7.
Lacombe, H. 63.
Laloue, G. 48.
Lami, P. 13.
Lewino, P. 34.
Lobry de Bruyn, C. A. 4. 5.
Looquin, R. 18. 25. 26.
Loewenthal, O. 39.
Lowry, Th. M. 28.
Macalpine, Th. 68.
Mann, H. H. 60.
Maquenne, L. 8.
Marie, C. 11.
Martin, G. 9.
Maximow, N. A. 49.
Merck, E. 67.
Meyer, G. M. 39.
Meyer, R. J. 19.
Moissan, H. 13. 14. 15. 16. 19.
Nasini, R. 60.
Nernst, W. 3.
Nicloux, M. 47.
Omelianski, W. 51.
Patten, A. J. 46.
Patterson, Th. St. 24.
Perkin jr., W. H. 66.
Petit, P. 48.
Pfister, A. 23.
Plotnikoff, W. A. 11.
Poulsson, E. 30.
Pozzi-Escot, M. E. 62.
Rengade, E. 22.
Renz, C. 44.
Reverdin, F. 33. 44.
Rosenlew, E. 23.
Roth, W. A. 61.
Roux, E. 28.
Sachs, F. 7.
Salm, E. 61.
Schelle, P. 47.
Schmidt, H. 59.
Schultz, G. 36.
Sellier, E. 63.
Seyewetz, A. 21.
Siemens, F. 13.
Silberrad, O. 22.
Southerden, F. 18.
Spannagel, M. 44.
Spring, W. 4.
Stäble, R. 36.
Steiner, O. 13.
Stephan, C. 65.
Stock, A. 12.
Stockings, W. E. 16. 21.
Sutō, K. 1.
Suzuki, S. 50.
Teclu, N. 8. 9. 10.
Tommasina, Th. 7.
Ullmann, F. 39.
Van Calcar, R. P. 5.
Vigouroux, E. 13.
Ville, J. 62.
Wahl, A. 27.
Whippe Brothers & Tod ltd. 66.
Willgerodt, C. 34.
Wirgin, G. 55.
Wohl, A. 69.
Wolff, J. 47.
Wolff, L. K. 4.
Wolvekamp, M. 31.
Wortsmann, Ch. 26.
Zelinsky, N. 70.
Zellner 1.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 27. Juni 1904.

12m. O. 4280. **Beryllium**, Verfahren zur Reinabscheidung des — aus seinem Gemenge mit Aluminium und Eisen. Dr. G. van Oordt, Karlsruhe. 6/7. 1903.

12o. P. 15122. **Phosphorverbindung**, Verfahren zur Reinigung der organischen, in den meisten vegetabilischen Nahrungsstoffen enthaltenen, assimilierbaren —. Dr. Swigel Posternak, Paris. 4/8. 1903.

23b. D. 14576. **Teeröle**, Verfahren zum Geruchlosmachen von schweren —. Dr. Christian Deichler, Berlin. 9/10. 1903.

Klasse:

40b. J. 7445. **Kupferlegierung**, Verfahren zur Herstellung einer — im Verhältnis der Atomgewichte ihrer einzelnen Bestandteile. Albert Jacobsen, Hamburg. 28/7. 1903.

78c. S. 18277. **Nitrierung**, Verfahren zur — von festen, nitrierfähigen Körpern, insbesondere von Baumwolle, Holzzellulose, Stroh u. dgl. Johannes Selwig, Braunschweig. 8/5. 1903.

80a. H. 27891. **Zementplatten**, Verfahren zur Herstellung von —. Karl Herrle, München. 7/4. 1902.

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
JAN 14 1931
Sci 1285.52

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 1. 6. Juli.

Apparate.

Zellner, *Ein neues Sicherheits-Luft- und -Wasserbad.* An einem Dreifuſs ist ein den Boden und die Seiten abschlieſsender Korb von Drahtnetz verschiebbar angebracht. Durch eine Öffnung des Bodens wird die Flamme in beliebiger Höhe eingeführt. Zu beziehen durch MAX KAEHLER & MARTINI, Berlin W. (Chem.-Ztg. **28**. 359. 13/4.) WOY.

Kenzō Sutō, *Über einen Flüssigkeitsthermoregulator.* Vf. hat nach OSTWALDs Prinzip einen Thermoregulator konstruiert, in dem an Stelle von $CaCl_2$-Lsg. Petroleum als Dehnungsflüssigkeit dient. Bezüglich der Einzelheiten der Konstruktion sei auf das Original verwiesen; bemerkt sei, daſs die Dichtung der Glashähne in vollkommener Weise durch ein Gemisch von Glycerin mit Mizuame (d. i. das durch Diastase aus Klebreis erhaltene Zuckergemenge von Dextrin, Dextrose, Maltose und Isomaltose) erreicht wird. Bei Temperatureinstellungen unter 50° kann gewöhnliches Petroleum verwendet werden, bei höheren entsprechende Fraktionen. Bei 37,6° Einstellung betragen die mittleren Tagesschwankungen 0,02—0,04°, bei 115° 0,5—0,7°. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 363—78. 3/5. [18/3.] Tokyo. Medizinisch-chemisches Inst. d. Univ.) NEUBERG.

J. Houben, *Über einen neuen Dephlegmator zur fraktionierten Destillation und zur Rückfluſskühlung.* Vf. hat den WINSSINGERschen Apparat (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2640) wesentlich verbessert, vor allem an Stelle des horizontal mit dem im Kolbenhals befindlichen Rohre verbundenen Kühler ein vertikal in diesem Rohre selbstverschiebbaren angebracht. Durch diese Änderung ist die dephlegmierende Wirkung des App. aufs genauste regulierbar, da sie nun abhängig ist von der Berührungsfläche des inneren, durch durchströmendes W. stets kalt gehaltenen Kühlers mit dem äuſseren fest umschlieſsenden Mantelrohr und diese Berührungsflächen durch Auf- oder Abwärtsschieben des Kühlers beliebig geändert werden können. Das Mantelrohr wird am besten aus Aluminium, der Kühler aus Messing gefertigt. Das in Fig. 1 mit *A* bezeichnete Mantelrohr des Dephlegmators ist in einen doppelhalsigen Destillationskolben eingesetzt, dessen kürzerer, zweckmäſsig ziemlich hoch angesetzter Hals das Thermometer trägt. Das Mantelrohr ist oben etwas erweitert und an dieser Stelle im Inneren mit Federstreifen versehen, die zur Führung des Kühlers *B* dienen, der die Form des WINSSINGERschen besitzt und genau in das Lumen des Mantelrohres paſst. Soll die Fraktionierung im Vakuum geschehen, so erhält der Kolben noch einen kleinen Tubus zur Einführung des Kapillarrohres. Man schiebt zunächst den Kühler bis auf den Boden des Mantelrohres und erhitzt die Substanz im Kolben bis zum starken Sieden. Durch allmähliches Aufwärtsschieben des Kühlers stellt man nun die Dest. auf die gewünschte Stärke ein. Auch als Rückfluſskühler für selbst niedrig sd. Fll. (Ä., Chlf.)

ist der App. vorzüglich geeignet, vorausgesetzt, dafs die Länge des Mantels nicht zu gering ist. Wie Fig. 2 zeigt, kann der Dephlegmator auch gleich in einem dazu passenden Glasaufsatze verwendet werden, der in einen gewöhnlichen, kurzhalsigen Kolben eingesetzt wird.

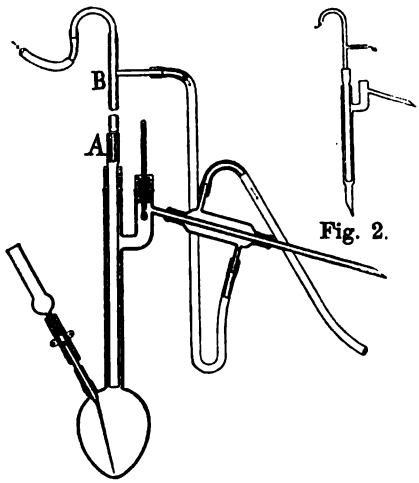


Fig. 2.

Fig. 1.

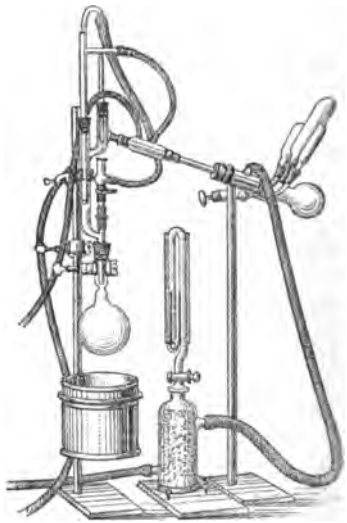


Fig. 3.

Für Vakuumdestst. hat sich ein *Aufsatz* bewährt, dessen Form aus Fig. 3 ersichtlich ist. Er besteht aus einem bajonettförmigen Rohr, das je einen Ansatz für Kapillarrohr und Thermometer trägt. Der Destillationskolben ist an einer Stelle des Halses möglichst nahe der Kugel verengt und schliefst hier eng an den Glasaufsatz an, wodurch der ev. zu verwendende Kautschukstopfen vor der Berührung mit den destillierenden Dämpfen geschützt wird. App., Destillationskolben und Glasaufsätze sind von CORNELIUS HEINZ in Aachen zu beziehen. (Chem.-Ztg. **28**. 525—27. 1/6.) VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. Abegg, *Die Valens und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen.* Diese Arbeit ist eine Erweiterung einer früher referierten, die in den „Videnskabzselskabels Skrifter". X. 1902 erschienen war (vergl. dort I. Mathematisch-naturw. Klasse **1902**. Nr. 12; C. **1903**. I. 1203). Dem citierten Referat ist noch das Folgende über Molekularverbb. hinzuzufügen. Man kann sie rein äufserlich einteilen in solche, deren Bestandteile gleiche Moleküle, und solche, deren Komponenten verschieden sind. Alle associierten Moleküle wird man durch chemische Kräfte verbunden erklären, wenn der Nachweis gelingt, dafs in ihnen Elemente vorhanden sind, deren Maximalvalenz in nicht associierter Form noch nicht ausgenutzt ist. Je weiter solche Elemente nach rechts stehen, um so gröfser wird die Associationsfähigkeit sein. Beispiele hierzu sind H_2O, NO_2, P_2O_5 etc. Von eigentlichen, aus verschiedenen Komponenten gebildeten Molekularverbb. sind in gasförmigem Zustande nur wenige bekannt, da die Vergasbarkeit bei hohem Molekulargewicht selten ist. Indessen werden solche Verbb. häufig Atome von

hohem Gewicht enthalten, da diese vorzugsweise nach des Vfs. Anschauung zur Entfaltung der Kontravalenzen befähigt sind. Bei den festen Molekularverbb., wie Hydraten, Ammoniakaten etc., wird man nicht kristallographische Kräfte zur Erklärung heranziehen müssen, besonders da man in der Lsg. solcher Stoffe geb. endliche Menge wegen des Gleichgewichts voraussetzen muſs. Zu in Lsg. existierenden Molekularverbb. gehören auch Chloralhydrat, in Essigsäure gel., Anthracenpikrat in A. Beide sind zum Teil in die Komponenten gespalten. Hierher gehören auch die meisten Lsgg., die als Verbb. von gel. Stoff und Lösungsmittel aufzufassen sind. Solche sind in allen Fällen anzunehmen, wo beim Vermischen der Komponenten Wärmetönungen, Volumenänderungen, optische Änderungen eintreten. Diese Fälle finden sich auch wieder bei Elementen mit hoher, aber nicht ausgenutzter Maximalvalenz. Einen Maſsstab bieten die spezifischen Eigenschaften der Lösungsmittel, die man als associierende oder dissociierende Kraft bezeichnet, gegenüber rein physikalischen Flüssigkeitsgemischen. Kann Lösungsmittel u. gel. Stoff latente Valenzen entwickeln, so wird infolge des Massenwirkungsgesetzes das Lösungsmittel der Association entgegenwirken. Bestätigend hierzu fand AUWERS, daſs Substitution von Radikalen, die noch disponible Valenzen besitzen, in gel. Stoffen Association bewirkt, die Lösungsmittel dagegen zur Dissociationswirkung befähigt. JONES und MURRAY haben kürzlich gezeigt, daſs die Association einer Fl. durch die Beimengung einer anderen, mit freien Valenzen ausgestatteten, verringert wird. Daſs in Bezug auf elektrolytische Dissociation die Affinität zwischen Gelöstem und Lösungsmittel primär maſsgebend ist, geht daraus hervor, daſs LiCl in Aldehyd stärker leitet (dissociiert ist), als in Paraldehyd, obgleich jener nicht associiert ist. Man sieht, es kommt nur auf die Valenzen zur Association an. Die letzte und mannigfaltigste Klasse der Molekularverbb. ist die, deren eine Komponente ein Ion ist. Hiervon sind die zahlreichsten solche, die in Bezug auf das Anion komplex sind, gemäſs der Tatsache, daſs die negativen Ionen stärkere unvollständig gesättigte Kontravalenzen enthalten. Die Abstufung der Additionsfähigkeit steigt auch, wie zu erwarten, mit wachsendem Atomgewicht in jeder Gruppe, nimmt z. B. vom Cl zu J zu. In Verbb. wie $[Ag_2 \cdot AgJ]^{\cdot\cdot}$ wird man auch den freien Metallionen ungesättigte Valenzen beilegen müssen, die aber verhältnismäſsig schwach sind. Allgemein wird in jedem Kationkomplex das negative, im Anionkomplex das positive Element des Neutralteils die Bindung mit dem Einzelion vermitteln. Die Fähigkeit eines Metalls, im Neutralteil eines komplexen Anions oder als Einzelion eines komplexen Kations aufzutreten, wird man als Äuſserung seiner negativen Kontravalenz auffassen.

Vf. bespricht im Anschluſs einige Fälle, warum z. B. Alkalisalze ungeeignet als Neutralteile zur Anionenbildung u. Fluoride u. Chloride zur Kationenkomplexbildung sind, daſs $NH_4^{\cdot}$ als Addition von NH_3 an $H^{\cdot}$ aufzufassen ist; ferner begründet er die Spaltbarkeit der Anionenkomplexe der Oxysäuren. An Hand eines Diagramms erläutert er sodann die Affinitätsunterschiede der Haupt- und Nebengruppen und bespricht eingehend die 8. Gruppe und den Kohlenstoff. Endlich macht er einen Vergleich zwischen dieser und früheren Theorien u. zeigt schlieſslich, daſs die seinige sich auch der Auffassung von HELMHOLTZ, daſs die Elektrizität unipolar ist, und ebenso der ähnlichen von STARK ungezwungen anpaſst. (Z. f. anorg. Ch. **39**. 330—80. 10/5. [4/4.] Breslau.) MEUSSER.

W. Nernst, *Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf Gemische von Toxin und Antitoxin.* Die Arbeit richtet sich gegen die Betrachtungsweise von ARRHENIUS u. MADSEN (cf. C. **1904**. I. 899, wo weitere Literaturangaben). Da Toxine u. Antitoxine sehr instabil und kolloidaler Natur sind, ist anzunehmen, daſs ihre Rkk. irreversibel sind. Beobachtungen beim Filtrieren von Diphtherie-

toxin- u. -antitoxingemischen, sowie die unveränderte schnelle Abnahme der Toxität von Tetanolysin bei Ggw. des Antitetanolysin sprechen direkt gegen die Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen Toxin und Antitoxin. Es handelt sich um „falsche Gleichgewichte", bei denen eine enorme Verzögerung der Rk.-Geschwindigkeit ein Gleichgewicht vortäuscht. Das Zahlenmaterial ist willkürlich behandelt worden, manche der angewandten Gleichgewichtsformeln sind unzulässig und haben nur den Wert von Interpolationsformeln ohne theoretische Grundlage.

Das Antitoxin besitzt ein größeres Molekül als das Toxin und scheint Toxinmoleküle zu adsorbieren, die sich nach der Adsorption verändern. Die Geschwindigkeit dieser Veränderung wird wahrscheinlich bei den Verss. von ARRHENIUS u. MADSEN bestimmt. Ein Analogon wäre die Katalyse von H_2O_2 durch oxydierbare Metalle. (Z. f. Elektrochemie **10**. 377—80. 27/5. [6/5.].) W. A. ROTH-Berlin.

W. Spring, *Zersetzung einiger saurer Sulfate infolge mechanischer Deformation.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 187—201. 30/5. — C. **1904**. I. 1630.) MITTASCH.

C. A. Lobry de Bruyn und **L. K. Wolff**, *Gestattet die optische Methode von Tyndall den Nachweis der Gegenwart gelöster Moleküle?* Ein geeignetes Mittel, Fll. optisch leer, d. h. den Strahl einer starken Lichtquelle in der Fl. durch Wegfall der Reflexion an den suspendierten Teilchen unsichtbar zu machen, ist nach SPRING die Erzeugung eines Nd. eines kolloidalen Hydroxyds, wodurch die in der Fl. schwebenden festen Teilchen mit niedergerissen werden. Hierbei wurde von SPRING beobachtet, daſs gewisse Salzlsgg. [$FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$ etc.] nicht völlig optisch leer gemacht werden können, sondern eine Lumineszenz beibehalten, die mit der Verdünnung wächst und durch Säurezusatz abnimmt. Diese wird von SPRING dahin gedeutet, daſs durch hydrolytische Dissociation Hydroxyde, bezw. basische Salze in der Form ultramikroskopischer fester Teilchen (Pseudolsg.) entstehen, an welchen eine Reflexion nebst Polarisation des Lichtes erfolgt; Beobachtungen an eigentlichen kolloidalen Lsgg. standen hiermit im Einklang. Die Größe der kolloidal suspendierten Teilchen wird übereinstimmend im Maximum = ca. 5 $\mu\mu$ Durchmesser gefunden, also zehnmal so groſs wie der mittlere Durchmesser eines Moleküls. Dieser geringe Größenabstand führt die Vff. zu der Frage, ob es überhaupt eine strenge Grenze zwischen eigentlichen u. kolloidalen Lsgg. gibt, da ja die gel. Moleküle selbst als in feinster Suspension in dem Lösungsmittel befindlich betrachtet werden können. Existiert die von einigen Forschern angenommene scharfe Grenze nicht, so ist zu erwarten, daſs namentlich Stoffe mit hohem Molekulargewicht, wenn auch in „wahrer" Lsg. befindlich, bei genügend hoher Lichtintensität keine optisch leere Fl. liefern können, da das einfallende Licht an den Molekülen selbst reflektiert wird.

Um wss. Lsgg. möglichst optisch leer zu machen, gaben Vff. eine Lsg. von $ZnCl_2$ oder $ZnBr_2$ u. hierauf unter Umschütteln allmählich eine äquivalente Menge NaOH zu, worauf in den verschlossenen Flaschen sich alle festen Teile zu Boden setzten, und die überstehende Fl. mit einem Bündel elektrischen Lichtes bestrahlt werden konnte. Ein geringer Überschuſs NaOH bewirkt rasches Kristallinischwerden des Nd., wodurch die optische Leere wieder aufgehoben wird. Um Erscheinungen der Fluoreszenz auszuschlieſsen, wurde (mittels Durchgang durch eine Pikrinsäurelsg. erhaltenes) gelbes Licht verwendet.

Lsgg. von Harnstoff, Acetamid, Methyl- und Äthylalkohol wurden, auf diese Weise behandelt, optisch leer gefunden, dagegen nicht Lsgg. von Saccharose (Molekulargewicht 342) und Raffinose (504); das senkrecht zurückgeworfene Licht war polarisiert. Bei Propyl- u. Butylalkohol in wss. Lsg. konnte nicht mit Sicherheit eine innere Lumineszenz nachgewiesen werden. Da nach kryoskopischen

Messungen Saccharose wie Raffinose mit ihrem angegebenen Molekulargewicht sich auflösen, so folgt, dafs hier bei genügender Lichtstärke eine Reflexion an den Molekülen selbst stattfindet und mithin die Titelfrage zu bejahen ist. — Ferner wurde bei einer Lsg. von Phosphormolybdänsäure (verglichen mit dem zur Auflösung verwendeten W.) eine lebhafte Lumineszenz beobachtet. Weitere Verss. betrafen die Benzoylester von Mannit, Dulcit und Raffinose, sowie das Tristearin, in Lsgg. von Methylalkohol, Chlf. und Essigäther. Da diese Fll. nicht mittels $Zn(OH)_2$ optisch leer gemacht werden konnten, waren Vff. hier auf den bloſsen Vergleich angewiesen; bei 1—5%igen Lsgg. war die beobachtete Lumineszenz sehr deutlich. — Die Beobachtungen führen mithin sämtlich zu dem Schluſs, dafs auch wahre Lsgg., und zwar insbesondere solche von Stoffen mit hohem Molekulargewicht, fähig sind, das Tyndallphänomen hervorzubringen, so dafs es also auch in dieser Hinsicht keine scharfe Grenze zwischen „wahrer“ und „kolloidaler“ Lsg. gibt. — Dieses Resultat steht in naher Beziehung zu Arbeiten von SPRING, sowie von SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY über die Goldgläser, ferner von BILLITZER über die Theorie der Kolloide und Suspensionen (Z. f. physik. Ch. **45**. 307; C. **1903**. II. 1101). Es ist wahrscheinlich, dafs bei noch höheren Lichtstärken auch Stoffe mit kleinerem Molekulargewicht die Erscheinung der Reflexion an den gel. Molekülen selbst zeigen werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 155—68. 30/5. [Jan.] Amsterdam. Univ.) MITTASCH.

R. P. Van Calcar u. C. A. Lobry de Bruyn, *Konzentrationsänderungen und Auskristallisieren gelöster Stoffe unter dem Einfluſs der Centrifugalkraft.* Wie das optische Verhalten der Lsgg. (vergl. das vorstehende Ref.), so weist auch das Verhalten gegen starke Centrifugalkräfte auf eine Kontinuität zwischen Suspension, kolloidaler Lsg. und wahrer Lsg. hin. In Übereinstimmung mit früheren Verss. BREDIGs ist es den Vff. gelungen, durch starke Centrifugalkräfte nicht nur Konzentrationsunterschiede, sondern sogar ein Auskristallisieren des gel. Körpers in den äuſseren Partien zu erhalten. Die Versuchsanordnung war so getroffen, dafs nach Beendigung des Centrifugierens die Lsg. in vier verschiedenen Abschnitten analysiert werden konnte, ohne dafs eine Wiedervermischung stattfand. Die untersuchten Lsgg. waren KCNS in 1%iger Lsg., Ferrocyankalium, KJ und Saccharose. In jedem Falle wurde eine Anreicherung der peripheren Teile an dem gel. Stoff beobachtet; so gab eine 0,2-n. KJ-Lsg. nach dreistündigem Centrifugieren, mit der Tourenzahl 2400 pro Minute, in den vier Abschnitten von innen nach auſsen folgende Analysenresultate: 1. —. 2. 0,1-n. 3. 0,32-n. 4. 0,25-n. Dafs die höchste Konzentration nicht in dem entferntesten Teile zu finden ist, hat seinen Grund in gewissen Störungen, über die sich Vff. näher verbreiten.

Ein Auskristallisieren des gel. Stoffes unter der Einw. der Centrifugalkraft wurde beobachtet bei einer Glaubersalzlsg. mit 8,78% Na_2SO_4. Nach fünfstündigem Centrifugieren wurde eine gröſsere Menge $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ abfiltriert; die zurückbleibende Lsg. enthielt 5,54% Na_2SO_4. Die angewandte Centrifugalbeschleunigung übertrifft die (nach GAY-LUSSAC bei analogen Verss. zu negativen Resultaten führende) Beschleunigung der Schwere um das 400-fache. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 218—23. 30/5. [März.] Amsterdam. Privatlab.) MITTASCH.

Berthelot, *Anwendung von Wechselströmen in der Chemie und Theorie der durch diese bewirkten Reaktionen.* Veranlafst durch einige neuere Veröffentlichungen über die Anwendung des Wechselstroms in der Elektrolyse weist Vf. auf seine im Jahre 1879 ausgeführte Arbeit über den Einfluſs des Wechselstroms auf eine Glucoselsg. hin. Die Vermutung, dafs infolge gleichzeitiger Oxydation und Reduktion einerseits CO_2, andererseits A. entstehen werde, hatte sich hierbei bestätigt ge-

funden, zugleich wurde eine molekulare Verdoppelung beobachtet. Der Gesichtspunkt einer abwechselnden Reduktion und Oxydation gilt, wie näher ausgeführt wird, auch für eigentliche mit Wechselstrom ausgeführte Elektrolysen, wobei eine wesentliche Rolle die Fähigkeit der B. komplexer Ionen spielt. Im Falle der Auflösung von Pt in KCN ist die beobachtete Rk. die virtuelle Summe folgender Rkk.: $H_2O = H_2 + O$; $O + Pt = PtO$; $PtO + H_2O + 2KCN = Pt(CN)_2 + 2KOH$; $Pt(CN)_2 + nKCN = Pt(CN)_2, nKCN$. Auf die thermochemische Begründung der entwickelten Theorie kann hier nur hingewiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1130—33. [9/5.*].) MITTASCH.

B. Eginitis, *Mikroskopischer Zustand der Pole und die Spektren bei elektrischen Entladungen.* Mn, Fe, Ni, Pt geben, als Pole verwendet, eine Anzahl leuchtender Punkte, andere Metalle, wie Pb, Al, Sn, nur einen einzigen Lichtpunkt. Die unter starker Vergrößerung erhaltenen Photogramme zeigen, daß jeder leuchtende Punkt ein Centrum für die Aussendung leuchtender Dämpfe ist. Die Verteilung dieser „mikroskopischen Krater" ist abhängig von der Beschaffenheit der Elektroden, ihrer Entfernung, der Selbstinduktion des Stromkreises etc. Bei Vergrößerung der Selbstinduktion nimmt die Zahl der leuchtenden Punkte bis zu einem Grenzwert zu, um hierauf rasch zu fallen; desgleichen bewirkt erhöhte Temperatur eine Zunahme der Punktzahl. Wird einer der Pole stark erhitzt, so ist dieser vorzugsweise mit den leuchtenden Kratern bedeckt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1208 bis 1210. [16/5.*].) MITTASCH.

R. Blondlot, *X-Strahlen und n-Strahlen.* Vf. berichtet darüber, wie er durch Forschungen über die X-Strahlen zur Auffindung der n-Strahlen gekommen ist. Die von ihm anfangs den Röntgenstrahlen zugeschriebene Polarisation ist in Wirklichkeit den gleichzeitig auftretenden n-Strahlen eigentümlich. Später zeigte sich, daß dieselben Strahlen auch durch den Lichtbogen, die Nernstlampe, den Auerbrenner etc. ausgesandt werden. Reflexion und Refraktion folgen den Gesetzen gewöhnlicher Lichtstrahlen, von denen sich die n-Strahlen durch ihre sehr geringe Wellenlänge unterscheiden. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **17**. 473—76. 15/5. Nancy.) MITTASCH.

Jean Becquerel, *Wirkungsweise von n-Strahlen.* Vf. gelangt auf Grund angestellter Verss. zu dem Resultat, daß die Änderung der Helligkeit schwach leuchtender Punkte oder Flächen unter Einw. von n-Strahlen nicht (oder nur zum kleineren Teil) auf einer Änderung der Intensität des ausgesandten Lichtes, sondern darauf beruht, daß die Empfindlichkeit des Sehens beim Auftreffen der n-Strahlen auf die Netzhaut erhöht wird. Es handelt sich hiernach mehr um eine Verschärfung der Konturen als eine Intensitätserhöhung des Lichtes. Wenn mit gewissen Versuchsanordnungen die n-Strahlen nicht erhalten werden konnten, so ist dies möglicherweise auf die Verwendung zu dicker oder nicht vollkommen trockener Gläser zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1204—6. [16/5.*].) MITTASCH.

G. Berndt, *Einwirkung von Selenzellen auf die photographische Platte.* Zu der Arbeit von TAUDIN CHABOT über diesen Gegenstand (s. Physikalische Ztschr. **5**. 103; C. **1904**. I. 705) wird bemerkt, daß möglicherweise durch den Kontakt der photographischen Platte mit dem Al-Blech und der Selenzelle eine photochemische Wirkung entstanden ist. Bei Wiederholung der CHABOTschen Verss. mit der vom Vf. konstruierten Selenzelle auf Kohle (s. Physikalische Ztschr. **5**. 121; C. **1904**. I. 915), unter sorgfältiger Ausschließung der genannten Fehlerquelle konnte nicht die geringste Einw. beobachtet werden. (Physikalische Ztschr. **5**. 289—90. 1/6. [18/3.] Cöthen. Physik. Lab. d. Höh. Techn. Instituts.) MITTASCH.

P. Curie u. A. Laborde, *Radioaktivität von Gasen aus Mineralquellen.* Die Vff. haben eine grofse Zahl Mineralquellen hinsichtlich ihrer radioaktiven Emanation untersucht und geben die Stromstärken an, welche bei konstanter Versuchsanordnung in den aus den verschiedenen Wässern erhaltenen Gasen gemessen wurden; als Vergleich diente der Grad der Aktivität, welchen 0,00001 g $RaBr_2$ 1 l Luft in einem geschlossenen Gefäfs erteilte. Der Grad der Aktivität war sehr verschieden, bei einer Wasserprobe von Bad Gastein fast 100 mal so grofs wie von Vichy. Bei sofortiger Unters. an der Quelle selbst würde man höhere Werte erhalten. Eine photographische Platte wird von den Quellgasen bei stundenlanger Einw. merklich geschwärzt, doch ist die Radioaktivität im Vergleich zu der des Ra selbst gering. Ob die in den Quellen enthaltene Emanation mit der physiologischen Wirkung des W. zusammenhängt, bleibt dahingestellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1150—53. [9/5.*].) MITTASCH.

Th. Tommasina, *Durch Emanation von glühenden Metalldrähten induzierte Radioaktivität.* Ein zur Rotglut oder noch stärker erhitzter Metalldraht macht die umgebende Luft je nach dem Vorzeichen seiner Ladung in sehr verschiedenem Grade leitend, wobei zugleich die Natur des Metalles in näher beschriebener Weise von Einfluſs ist. Bei Zunahme der Stromstärke nimmt die für jedes Metall charakteristische Differenz zwischen Wirkung positiver und negativer Ladung ab. Die Erscheinung ist nicht auf ultraviolette Strahlen zurückzuführen, da diese nur eine negative Entladung bewirken. Die Aktivität nimmt in einer asymptotisch verlaufenden Zeitkurve ab; bei Stromunterbrechung bleibt der Draht noch längere Zeit aktiv. Es handelt sich um eine ausgesprochene *Pyroradioaktivität*, die hinsichtlich der Beteiligung von α-, β- u. γ-Strahlung unters. wurde. Die α-Strahlen werden schon durch dünne Schirme zurückgehalten, verbreiten sich aber in Luft, indem sie den elektrischen Kraftlinien folgen. Die β-Strahlung durchdringt dünne Schichten Papier oder Al, die hierbei eine negative Ladung annehmen. Die γ-Strahlen ionisieren stark die Luft und bewirken dieselbe Entladung eines Elektroskopes, unabhängig von dem Zeichen der Ladung; sie bewirken ferner eine schwache Fluoreszenz des Bariumplatincyanürschirmes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1157—59. [9/5.*].) MITTASCH.

Berthelot, *Grenzen der Wahrnehmbarkeit für Gerüche und Emanationen.* Die grofse Empfindlichkeit der neuerdings ausgearbeiteten Methoden zum Nachweis kleiner Mengen von Emanation u. geringer Grade Radioaktivität hat ein Analogon in der Empfindlichkeit des Geruchsorgans für gewisse Gerüche, die Vf. in früheren Arbeiten untersucht hat (vgl. Ann. Chim. Phys. [7] **22**. 460; C. **1901**. I. 1060). Im Falle des *Jodoforms* kann noch $^1/_{100}$ eines Billiontel Gramm wahrgenommen werden, und bei der geringen Flüchtigkeit der Verb. könnte es Hunderte von Jahren dauern, ehe 1 g Substanz 1 mg verloren hätte. Da auch spektroskopische Methoden ungefähr die gleiche Empfindlichkeit haben, so hält es Vf. für nicht unbedenklich, die Zers. eines Elementes aus dem Auftreten spektraler Linien eines anderen Elementes zu folgern, da minimale Mengen dieses Elementes dem ersten bereits angehaftet haben könnten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1249—51. [24/5.*].) MITTASCH.

Franz Sachs, *Die Chemie bei extremen Temperaturen.* Vf. erklärt zunächst den Begriff „extreme Temperatur" und beschreibt eingehend die mannigfachen Hilfsmittel für die künstliche *Erzeugung* tiefer und hoher Temperaturen. Im Anschluſs hieran werden die Veränderungen besprochen, die tiefe Temperaturen in Bezug auf die *physikalischen Eigenschaften* (z. B. Farbe, Phosphoreszenz, elektrische Leitfähigkeit) u. *chemischen Rkk.* der Stoffe mit sich bringen und die Eigenschaften

der fl. Gase erörtert. Während tiefe Temperaturen bei vielen gefärbten anorganischen Verbb. und Elementen bekanntlich einen erheblichen Rückgang der Farbe verursachen, ist bei den meisten gefärbten organischen Verbb. eine Entfärbung nicht zu bemerken. Vf. hat festgestellt, daſs *Triketopentan*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, auch bei der Temperatur der fl. Luft seine charakteristische, rotgelbe Farbe behält; andererseits scheidet sich aus der tiefgrünen, äth. Lsg. von *Nitrosodimethylanilin*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, bei -100^0 ein hellgelber, wahrscheinlich dimolekularer Körper ab.

In analoger Weise berichtet Vf. über das Gebiet der hohen Temperaturen. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Biochem. Centr.-Bl. **2**. 465—69. April. 505—9. Mai.) VOLLAND.

Nic. Teclu, *Zur Kennzeichnung der Flamme.* Eine Vorrichtung, den Druck der Flammenatmosphäre zu veranschaulichen, ist in nebenstehender Fig. 4 ersichtlich. Durch den einen Hals einer dreihalsigen WOULFEschen Flasche strömt mittels einer entsprechend gebogenen Glasröhre das Leuchtgas bei *Dg* in die Flasche, verdrängt die Luft aus derselben und gelangt durch die luftdicht in den beiden anderen Hälsen eingesetzten Röhren *A* u. *B* ins Freie. Letztere sind knapp übereinander verschiebbare Doppelröhren aus Messing, von denen die feststehenden 20 cm lang und 17 mm weit sind. Die äuſseren beweglichen Röhren (16 cm lang) haben am oberen Ende die Messingkappen *a* u. *b*, deren obere Öffnung im Durchmesser 10 mm beträgt; am unteren Ende derselben sind Stellschrauben *c* u. *d* angebracht, und auſserdem ruht die äuſsere Röhre *B* auf einer Mikrometerschraube *C*, die das Heben und Senken der Röhre um minimale Höhendifferenzen ermöglicht.

Entzündet man das aus den Röhren ausströmende Leuchtgas, so entstehen infolge gleicher Druckverhältnisse u. gleicher Ausfluſsöffnungen gleiche Flammen bis zu 40 cm Höhe, auch wenn die Röhren verschieden hoch gestellt sind. Hemmt man nun das Zuströmen des Gases durch teilweises Schlieſsen des Gashahnes, so sind die Flammen nur dann gleich hoch, wenn auch die Ausfluſsröhren gleich lang sind; bei der geringsten Höhendifferenz der letzteren erscheint die Flamme auf der längeren Röhre höher als auf der kürzeren. Unterbricht man nach Füllung der Flasche die Zufuhr des Leuchtgases vollständig, so erlöscht eine Flamme, falls die Röhren nicht gleich hoch gestellt waren, während die brennende Flamme sich stets auf der höher gestellten Röhre befindet. Unter sonst gleichen Umständen erlöschen endlich auch beide Flammen, wenn beide Röhren ganz genau gleich hoch gestellt sind. Diese Gleichgewichtslage des ausströmenden Leuchtgases ist von auſserordentlicher Empfindlichkeit, die selbst noch 0,000000001 mm Atmosphärendruck anzeigt. Der App. wird von W. J. ROHRBECKs Nachf. in Wien angefertigt. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 359—61. 30/4. Wien. Chem. Lab. d. Handelsakad.) VOLLAND.

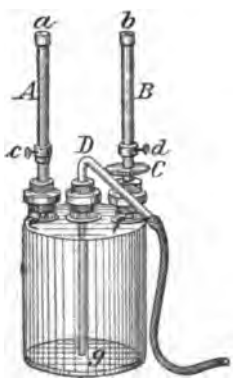


Fig. 4.

L. Maquenne, *Über die Bestimmung des Schmelzpunktes.* Bei leicht zersetzlichen Verbb. wird der F. um so niedriger ausfallen, je langsamer derselbe beim Erhitzen erreicht wird. Um das Erhitzen zu einem raschen zu gestalten und die bei den anderen Verff. notwendig werdenden Korrektionen überflüssig zu machen, hat Vf. vor Jahren einen Metallblock (Bull. Soc. Chim. Paris **48**. 771; C. **88**. 63) konstruiert, mit dessen Hilfe das Schmelzen einer Substanz in höchstens einer

Sekunde erreicht werden kann. An die Bemerkung von MÜTHER u. TOLLENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 313; C. **1904**. I. 650) anknüpfend, weist Vf. darauf hin, daſs mit dem Block natürlich die gleichen Werte wie bei der Best. im Kapillarröhrchen erhalten werden müssen, wenn der Block als App. zum langsamen Erhitzen benutzt wird, daſs dies aber nicht mehr zutrifft, wenn mit dem App. der von einem Augenblick zum anderen eintretende F. bestimmt wird. Im letzteren Fall verfährt man wie folgt. Während die Temperatur steigt, wirft man von Zeit zu Zeit ein Körnchen (etwa $^1/_{10}$ mg) der betreffenden Substanz auf die Oberfläche des Metalles, läſst es aber nur einen Augenblick dort liegen und wiederholt dieses Verf. so lange, bis die Probe augenblicklich, d. h. in höchstens einer Sekunde, schm. Man läſst den Block sodann erkalten, setzt das Verf. aber weiter fort, bis man den von dem ersteren nur um Bruchteile eines Grades entfernten Punkt erreicht hat, wo die Substanz nicht mehr völlig schm. Das Mittel aus beiden Beststt. ist dann der F. der Substanz. — Bei der Festsetzung des F. einer in der Hitze sich zers. Substanz ist es also unbedingt notwendig, die Bedingungen anzugeben, unter welchen die Best. ausgeführt wurde. Diese Angaben sind indessen überflüssig, wenn der augenblickliche F., z. B. mit Hilfe des MAQUENNEschen Blockes, bestimmt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 471—74. 20/4.) DÜSTERBEHN.

Geoffrey Martin, *Zusammenhang zwischen Flüchtigkeit von Verbindungen und den innermolekularen Kräften.* (Vgl. Chem. News **89**. 49; C. **1904**. I. 565.) Die an einer Anzahl chemischer Verbb. gewonnenen Resultate werden folgendermaſsen zusammengefaſst: Chemisch unbeständige Verbb. sind gleichzeitig flüchtig u. leicht schmelzbar u. umgekehrt (z. B. $SiCl_4$, BCl_3, $AlCl_3$, SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3). Verbb. mit hohen Valenzen der Atome sind regelmäſsig leicht schmelzbar u. flüchtig [$Ni(CO)_4$, OsO_4, RuO_4], solche mit niedrigen Valenzen das Gegenteil. Verbb., die in ähnlicher Weise mit verschiedenen Stoffen reagieren, ähneln einander auch in Bezug auf Schmelzbarkeit u. Flüchtigkeit. In jedem Falle beruhen die beobachteten Gesetzmäſsigkeiten auf der in den Wärmetönungen zutage tretenden Intensität, mit welcher die Atome innerhalb der Molekel sich gegenseitig gebunden halten. Die Analogie zwischen B u. Si tritt in den folgenden Werten der Verbindungswärmen deutlich hervor:

$^1/_3[B,Cl^3] = 34{,}6$	$^1/_4[Si,Cl^4] = 39{,}4$
$^1/_6[B^2,O^3] = 52{,}8$	$^1/_4[Si,O^2] = 52{,}7.$

Die innermolekularen Kräfte bestimmen die äuſsere Anziehungskraft und damit den Grad der Flüchtigkeit; die Gröſse des Molekulargewichtes kommt hierbei nicht in Frage, wie der Vergleich von OsO_4 u. Na in Bezug auf ihre Flüchtigkeit lehrt. (Chem. News **89**. 241—42. 20/5. Kiel. Univ.) MITTASCH.

Nic. Teclu, *Zur Darstellung des Knallgases.* Die in nachstehender Figur 5 wiedergegebene Vorrichtung für Darst. des Knallgases zu Vorlesungszwecken besteht aus einer 25 cm langen und 5 cm weiten, unten geschlossenen Glasröhre, die oben mit einem Hahn und der engeren Glasröhre *C* verbunden ist. Die zwei mit Glashähnen versehenen Glasröhren *A* u. *B* reichen zum Teil in das weite Glasrohr hinein, *A* mit nach aufwärts, *B* mit nach abwärts gebogenem Ende. Die tubulierte Flasche *D* faſst ca. 500 ccm. Durch Öffnen aller 3 Hähne füllt sich der App. mit W., und hierauf werden durch *A* 1 Vol. O und 2 Vol. H eingeführt. Die Röhre *A* ist vor dem Einlassen des H erst durch kurzes Öffnen des Hahnes von darin enthaltenem O zu befreien. Das Entnehmen des Knallgases aus dem App. erfolgt dann durch Öffnen des oberen Hahnes nach vorheriger Verdrängung der Luft. Der App. wird von W. J. ROHRBECKs Nachf. in Wien angefertigt. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 362—64. 30/4. Wien. Chem. Lab. d. Handelsakademie.) VOLLAND.

Nic. Teclu, *Über die Elektrolyse des Wassers.* Der für Vorlesungszwecke zum Nachweis von H, O u. Ozon dienende u. in Fig. 6 veranschaulichte App. besteht im wesentlichen aus 3 gleich langen Röhren mit folgenden Hauptbestandteilen: Die Hahnröhren (5 cm lang, 9 mm weit), die Glasröhren (20 cm lang, 25 mm weit) und die

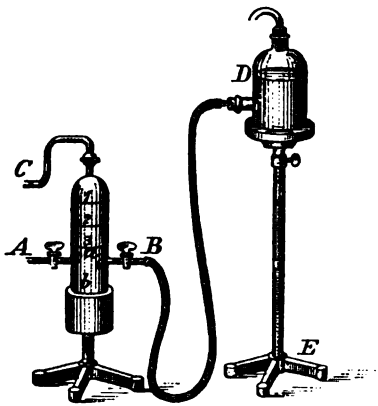


Fig. 5.

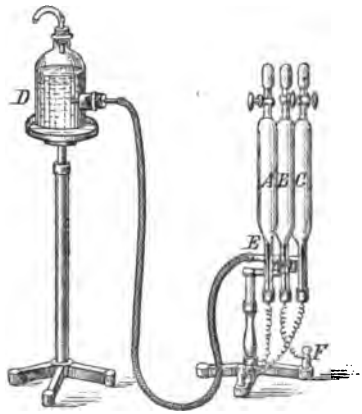


Fig. 6.

Elektrodenröhren. Diese stehen durch horizontale Röhren miteinander in Verb. und münden bei *E* in ein Glasrohr von gleicher Richtung (11 cm lang, 15 mm weit). Mit der Mündung *E* steht eine Flasche mit dem angesäuerten H_2O in Verbindung. Das nach Verdrängung der Luft und Schliefsen der Hähne oberhalb derselben in den Hahnröhren befindliche W. ist mittels Filtrierpapier zu entfernen, worauf die Messingkappen aufgesetzt werden. Zu beziehen von W. J. ROHRBECKs Nachf. in Wien. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 364—65. 30/4. Wien. Chem. Lab. der Handelsakademie.) VOLLAND.

Anorganische Chemie.

A. Bestelmeyer, *Siedender Sauerstoff.* Vf. bestimmt mittels eines Differential-Pt-Widerstandsthermometers die Siedeverzüge in O_2 u. findet sie, wie zu erwarten, von äufserer u. innerer Wärmezufuhr derart abhängig, dafs sie um so gröfser sind, je stärker die äufsere und je geringer die innere Heizung ist. Im Dampfraum erhält man ganz sichere Einstellungen, die nur vom Druck abhängen. Alle Temperaturmessungen und Eichungen, bei denen das Thermometer im fl. O_2 war, können um mehrere Zehntelgrade gefälscht sein. — Die dynamische Methode der Kp.-Best. wird auf O_2 übertragen. Die Kp. werden nach der Methode von RAMSAY u. YOUNG mit denen des W. bei gleichem Dampfdruck verglichen; die RAMSAY-YOUNGsche Regel bestätigt sich. Die vom Vf. gefundenen Kpp. liegen durchweg 0,13° höher als die von TRAVERS, SENTER u. JAQUEROD nach der He-Skala gefundenen und 0,23° höher als die nach der H_2-Skala (Z. f. physik. Ch. **45**. 416; C. **1902**. II. 678), was auf einen konstanten Fehler des vom Vf. benutzten Thermometers hinweist. TRAVERS, SENTER und JAQUEROD haben nach der bequemeren statischen Methode gearbeitet, bei der aber kleine Verunreinigungen gröfsen Einfluſs haben können. Da die Temperaturmessung bei reinem O_2 auf eine einfache Druckmessung

herausläuft, läfst sich O_2 vielleicht in Bädern für konstante tiefe Temperatur verwenden. (Ann. der Physik [4] **14**. 87—98. 10/5. [29/1.] München. Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

K. Elbs u. K. Becker, *Versuche zur elektrochemischen Darstellung unterschwefligsaurer (hydroschwefligsaurer) Salze.* Die Vff. elektrolysieren bei Luftabschluſs frisch dargestellte 35%ig. $NaHSO_3$-Lsgg. mit Diaphragma; Kathode ein Pt-Netz; Anodenflüssigkeit verd. H_2SO_4; Stromdichte 2,5 Amp./qdm. Während der ersten Ampèrestunde ist die Ausbeute an $Na_2S_2O_4$ ca. 90%, sie sinkt aber durch $Na_2S_2O_5$-Bildung sehr rasch ab. Veränderung der Stromdichte u. Konzentration hat keinen günstigen Einfluſs. Festes Salz ist elektrolytisch nicht zu erhalten; die rein chemische Reduktion schwefligsaurer Salze ist vorzuziehen. Die Angaben des DRP. Nr. 125207 (A. R. FRANK, Gewinnung des festen Ca- oder Mg-Salzes durch Elektrolyse der Bisulfite) sind in allen wesentlichen Punkten unrichtig; man erhält reines $MgSO_3$. Elektrolysiert man Lsgg., welche die sauren Sulfite von Na u. Zn zusammen enthalten, so entstehen hydrosulfithaltige Ndd. mit etwa derselben Ausbeute wie anfangs bei der Elektrolyse von $NaHSO_3$-Lsgg. Bei sofortiger Verwendung der verd. $Na_2S_2O_4$-Lsgg. zu Reduktionszwecken (wie bei der Indigofabrikation) kann die elektrochemische Erzeugung vorteilhaft sein. (Z. f. Elektrochemie **10**. 361—64. 20/5. [2/4.] Gieſsen. Phys.-chem. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

W. A. Plotnikoff, *Elektrisches Leitvermögen der Lösungen in Brom.* Kurzes Ref. nach Journ. russ. phys.-chem. Ges., s. C. **1904**. I. 565. Vf. arbeitet mit unplatinierten Elektroden. Das Leitvermögen des reinen fl. Br_2 ist kleiner als 1×10^{-8} rez. Ohm. Lsgg. von PBr_5, $AlBr_7CS_2$ u. $AlBr_5C_2H_5Br_2CS_2$ haben in gewissen mittleren Konzentrationen ein mit der Zeit und durch Schütteln variables Leitvermögen, wohl weil die Lsgg. inhomogen sind. $SbBr_3$ löst sich in Br_2 unter Wärmeabsorption u. ist ein schwacher Leiter (spezifisches Leitvermögen in maximo 0,0001). Das Leitvermögen steigt mit wachsender Konzentration; PBr_5 löst sich in Br_2 unter Wärmeentw. Eine 32%ig. Lsg. hat das (maximale!) spezifische Leitvermögen 0,06. Bei weiterer Konzentration nimmt das Leitvermögen schwach, bei weiterer Verdünnung stark ab. Bei der Steigerung der Konzentration von 5 auf 15% wird der Wert der Leitfähigkeit 3000 mal so groſs, während beim $SbBr_3$ einer Verdopplung der Konzentration (von 13 auf 27%) eine Steigerung des spezifischen Leitvermögens auf den 100fachen Wert entspricht. Das maximale molekulare Leitvermögen des PBr_5 entspricht der Zus. der Lsg. $PBr_5 \cdot 5Br_4$. Die beiden Komplexsalze sind in konz. Lsgg., die ein konstantes Leitvermögen besitzen, ziemlich gute Elektrolyte, deren spezifisches Leitvermögen (0,005—0,006) mit der Konzentration ein wenig ansteigt. CS_2 schlägt beide Komplexverbb. unverändert nieder. Bei der Auflösung der Verbb. in Br_2 findet also keine tiefgehende chemische Veränderung statt, was mit der geringen Wärmetönung beim Lösen u. beim Verdünnen der Lsgg. im Einklang steht. Beide Verbb. sind wirkliche Komplexe. Die katalytische Wirkung vieler Stoffe ist vielleicht durch B. und Zers. komplexer Ionen bedingt.

Nach der NERNST-THOMSONschen Theorie ist das Ionisationsvermögen des Br_2 bei seiner kleinen DE. (3,18) überraschend. Da die Ionisationsfähigkeit aber auch von der Natur des gel. Körpers abhängt, nicht nur vom Lösungsmittel, ist es sehr wahrscheinlich, daſs sich auch für andere „nichtionisierende" Lösungsmittel leitende Verbb. finden. Die Bedingung für die elektrische Leitung scheint die B. von Komplexverbb. zu sein. (Z. f. physik. Ch. **48**. 220—36. 27/5. 1904. [April-Juni 1903.] Kijew. Phys.-chem. Lab. Polytechnikum.) W. A. ROTH-Berlin.

C. Marie, *Über die Darstellung und Eigenschaften der unterphosphorigen Säure.* Zur Darst. der unterphosphorigen S. zers. man entweder durch Ausfällen der wss.

Lsg. mittels A. gereinigtes Bariumhypophosphit in sd. wss. Lsg. genau durch sd. verd. H_2SO_4, filtriert, kocht das Filtrat bis auf etwa 25% Säuregehalt ein, entfernt das nachträglich ausgeschiedene $BaSO_4$ u. konz. schliefslich im Vakuum bei 80—90° bis zum konstanten Gewicht, oder aber man zerlegt pulverisiertes, bei 100° getrocknetes Natriumhypophosphit unter Kühlen mit der theoretischen Menge möglichst konz. H_2SO_4, überläfst die M. 2 Tage sich selbst, behandelt sie mit überschüssigem, absolutem A., filtriert und engt das Filtrat, zum Schlufs im Vakuum, ein. Durch fraktioniertes Kristallisieren und Trocknen über P_2O_5 konnte Vf. den F. der S. auf 26,5° erhöhen. Die auf diese Weise gereinigte S. enthielt nur eine Spur von H_3PO_3. Die Zers. durch Hitze, welche in den Lehrbüchern durch die Gleichung $2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$ ausgedrückt wird, verläuft in Wahrheit in 2 Phasen. Oberhalb 100°, rasch zwischen 130 und 140°, tritt gemäfs der Gleichung $3H_3PO_2 = 2H_3PO_3 + PH_3$ Zers. in phosphorige S. u. Phosphorwasserstoff ein, oberhalb 140°, u. zwar zwischen 160 und 170° zers. sich dann die phosphorige S. in H_3PO_4 und H_2P. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1216—17. [16/5.*].) DÜSTERBEHN.

Guinchant u. **Chrétien**, *Kryoskopische Untersuchung von Lösungen in Schwefelantimon.* Zur Herst. der erforderlichen Temperatur bediente sich Vf. eines elektrischen Ofens mit Ni-Drahtwicklung; die Temperatur wurde durch ein Thermoelement angezeigt, das gleichzeitig als Rührer diente. Das Schwefelantimon wurde durch Zusammenschmelzen von Sb u. S in den erforderlichen Verhältnissen (Sb_2S_3) erhalten. Durch Auflösung von Ag_2S und PbS wurde im Mittel die kryoskopische Konstante $k = 790$ gefunden. Hieraus berechnet sich nach VAN'T HOFF die Schmelzwärme des Sb_2S_3 zu 16,7 Kal.; direkt ermittelt wurden 17,5 Kal. Die kalorimetrischen Messungen geben auch die Werte der spezifischen Wärme; diese beträgt zwischen 20° und 500° im Mittel = 0,0816, bei 500° (fest) = 0,220, bei 582° (fl.) = 0,263. Durch Auflösung von Sb in der Schmelze wurde eine F.-Erniedrigung erhalten, welche keine sichere Entscheidung zu liefern vermag, ob sich Sb in Sb_2S_3 unverändert auflöst oder ob eine Rk. im Sinne $Sb + Sb_2S_3 = Sb_2S_3$ erfolgt; unter der ersteren Annahme wird das Molekulargewicht 113 berechnet, woraus die Einatomigkeit des gel. Sb folgen würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1269 bis 1272. [24/5.*].) MITTASCH.

Alfred Stock und **Oskar Guttmann**, *Über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1361; C. **1904**. I. 1324.) Die Vff. haben ihre experimentell gefundenen Zahlen deswegen nicht rechnerisch verwertet, wie BODENSTEIN, weil sie ihre Verss. noch genauer wiederholen wollten. Die von BODENSTEIN citierte OSTWALDsche Theorie der Autokatalyse bezieht sich nur auf homogene Systeme und erscheint für den Fall des SbH_3 ausgeschlossen, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit der Menge des Katalysators proportional sei. Die Annahme der mittleren Oberflächen ist unhaltbar. Die Konstanz von k ist sehr mangelhaft. m, die Menge des zu Beginn des Vers. vorhandene Sb-Menge hat BODENSTEIN durch Probieren ermittelt. Ihr Wert ist aber in einigen Fällen sehr zweifelhaft. Die Wichtigkeit, die dem Temperaturkoeffizienten nach BODENSTEIN beizulegen ist, finden die Vff. nicht so bedeutend, da er bei PH_4 und AsH_3 auffällig klein ist und nur auf physikalische Vorgänge (Diffusion) deutet. Den grofsen Unterschied in den Geschwindigkeiten der Knallgas- u. Antimonwasserstoffkatalyse erklären sich die Vff. durch die Überlegung, dafs die thermischen Störungen bei diesen sehr klein sind und praktisch wahrscheinlich fortfallen, während sie bei jenem zur Explosion führen können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1957—60. 28/5. [9/5.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

Em. Vigouroux, *Bildung von Siliciumwasserstoff durch direkte Synthese aus den Elementen.* Unter Bezugnahme auf die gleichlautende Mitteilung von DUFOUR (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1040; C. **1904**. I. 1472) teilt Vf. mit, dafs er bereits früher (Sitzungsberichte der Soc. des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux vom 18/7. 1901) gelegentlich seiner Unters. über die Einw. des Si auf einige stark erhitzte Metalle in Ggw. von H die Verbrennung von Si in einer H-Atmosphäre beobachtet habe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1168. [9/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. Dufour, *Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums in Wasserstoff.* Füllt man eine GEISSLERsche Röhre unter 1—2 mm Druck mit einem trocknen Gemisch von H, SiH_4 und etwas Si_2H_6 und erhitzt hierbei den kapillaren Teil der Röhre auf Dunkelrotglut, so scheidet sich im Inneren der Röhre eine Schicht Silicium ab. Bringt man diese Röhre mit Hilfe eines Induktionsapp. zum Leuchten, so bildet sich an den Wandungen der Röhre und den Elektroden sofort ein brauner Nd., der bei genügend langer Einw. des Induktionsapp. samt dem zuerst niedergeschlagenen Si in die FARADAYsche Dunkelzone wandert. Ändert man in dieser Röhre jetzt die Stromrichtung, so wechselt auch die Dunkelzone und mit ihr der Nd. den Platz. Diese Wanderung des Si erklärt sich dadurch, dafs sich bei der hohen Temperatur der elektrischen Entladungen auf Kosten des an den Wandungen der Röhre abgeschiedenen Siliciums SiH_4 bildet, der sich dann in der FARADAYschen Dunkelzone zers. Während hier, wie diesbezügliche Verss. ergeben haben, eine einfache Dest. des Si von den h. in die k. Teile der Röhre ausgeschlossen ist, ist die Wanderung des As in den mit AsH_3 gefüllten GEISSLERschen Röhren einfach auf eine Dest. dieses Metalloids zurückzuführen. Die Verflüchtigung des Si in den GEISSLERschen Röhren ist also nur eine scheinbare. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1169—70. [9/5.*].) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan u. **F. Siemens**, *Löslichkeit des Siliciums im Zink und im Blei.* (Ber Dtsch. chem. Ges. **37**. 2086—89. 28/5. — C. **1904**. I. 1059.) MITTASCH.

Ph. A. Guye, *Methode zur genauen Bestimmung der Molekulargewichte permanenter Gase; Atomgewichte von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff.* Aus der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung kann man die Beziehung ableiten: $V_m(1+a)(1-b) = R + mT$; hier ist V_m das Volumen eines g-Moles bei 0° und 1 Atmosphäre, a und b haben die bekannte Bedeutung, R ist die Konstante der vollkommenen Gase (22410,4), T die kritische Temperatur in absoluter Zählung und m ein Faktor = 0,08473. Hieraus berechnet Vf. unter Benutzung bekannter Daten folgende Molekulargewichte: H_2 = 2,0153, O_2 = 32,000 (Basis), N_2 = 28,008, CO = 28,003. Diese Zahlen führen zu den Atomgewichten: O = 16, N = 14,004, C = 12,003, H = 1,00765. Die Werte stimmen mit den auf anderem Wege gefundenen Zahlen gut überein; die Zahl von STAS N = 14,057 erweist sich auch nach dieser Methode als zu hoch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1213—15. [16/5.*].) MITTASCH.

Pio Lami, *Über das Kaliumpercarbonat, seine Reinigung und Art der Anwendung, um Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten.* Vf. gibt eine kurze Beschreibung der elektrolytischen Darst. des $K_2C_2O_6$, das oft von $KHCO_3$ verunreinigt ist, seiner Eigenschaften und Zerss. Die Best. desselben gründet sich auf die Ermittlung des aus ihm entwickelten H_2O_2, dessen Bestst. auch näher besprochen werden. (Boll. Chim. Farm. **43**. 269—73. April. [26/3.] Forlì.) ROTH-Breslau.

Otto Steiner, *Studien über das sogenannte Glockenverfahren zur Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride.* Wegen der Hypochlorit- und Sauerstoffb.

kann man mit dem Diaphragmaverf. nur Kathodenlaugen mit beschränktem Alkaligehalt darstellen. Beim Glockenverf. befindet sich die horizontale Anode in einer unten offenen Glocke; von oben fliefst Chloridlsg. zu, das entwickelte Cl_2 strömt aus einer Öffnung der Glocke ab; unter der relativ leichten sauren Anodenschicht liegt in der Glocke eine neutrale, darunter die spezifisch schwere Kathodenschicht; die Kathodenlauge fliefst durch ein Überlaufrohr ab. Da die Cl'-Ionen an der Anode weit zahlreicher sind als die OH'-Ionen, wird ziemlich reines Cl_2 abgeschieden. Die neutrale Schicht bleibt, wenn die Alkalität durch konstanten Zulauf und konstante Stromstärke konstant gehalten wird, stets an der gleichen Stelle. Bei kontinuierlichem Betrieb ist trotz der Nebenrkk. die Ausbeute an Cl_2 und Hydroxyd gleich. Die Anodenfl. reagiert, auch bei minimalem O_2-Gehalt des Cl_2, sauer, weil das gel. Cl_2 zu HCl und HOCl hydrolysiert wird (JAKOWKIN).

Bei diskontinuierlichem Betrieb verschiebt sich die neutrale Schicht nach der Anode zu; dabei steigt der O_2-Gehalt des Cl_2 beständig. Die Stromausbeute an freiem Alkali steigt mit dem Prozentgehalt der angewandten KCl-Lsg. Die Ausbeute ist weit günstiger als nach dem Diaphragmenverf. — In der Praxis wird nur mit kontinuierlichem Betrieb und Kohleelektroden gearbeitet.

Damit sich die zufliefsende Lsg. mit der leichteren Anodenfl. gut durchmischt, bringt Vf. zwischen Zufluſs und Anode eine horizontale, mit Asbest oder dgl. umgebene Platte an. Die Stromausbeute an freiem Cl_2 und freiem KOH ist bis zu einem Gehalt der Kathodenlauge von ca. 15% KOH von der Alkalität der Kathodenlauge nahezu unabhängig und beträgt mehr als 90% der Theorie. Mit Kunstkohleanoden bildet sich stets etwas CO und CO_2, und die Lauge wird durch Auflösung von abgefallenen Kohleteilchen gebräunt; das kann man dadurch vermeiden, daſs man den Raum unterhalb der Anode mit Sand füllt. Bei Verwendung von Acheson-Graphitanoden darf man zur besseren Schonung des Anodenmaterials den KOH-gehalt der Endlauge nicht über 125 g pro Liter steigen lassen. Alles von der Anodenfl. gel. Cl_2 bildet KOCl und wird an der Kathode zu KCl reduziert; Verlust an Stromausbeute ca. 6%. Für den technischen Betrieb sind schmale Glocken zu verwenden. Bei 2 bis 4 Amp./qdm horizontalem Glockenquerschnitt und 3,7—4,2 Volt Elektrodenspannung ist die Stromausbeute 85—94%, das Cl_2 97—100%ig. Bei Acheson-Graphitanoden soll die Stromdichte 2 Amp. pro qdm Glockenquerschnitt nicht übersteigen, und die mindestens 270 g KCl im Liter enthaltende zufliefsende Lsg. ohne Schlierenbildung gleichmäſsig über den Anodenkörper erteilt werden. Die neutrale Schicht muſs sich mindestens 1 cm unter der Anode befinden. Die Entfernung der neutralen Schicht vom unteren Glockenrand wird um so gröſser, je verdünnter die zufliefsende Lsg., je geringer die Stromdichte, und je höher der KOH-Gehalt der Kathodenlauge ist. Der Vertikalabstand der unteren Anodenfläche vom unteren Glockenrand ist für die Praxis von gröſster Bedeutung. (Z. f. Elektrochemie **10**. 317—331. 6/5. [22/2.]. Techn. chem. Inst. Techn. Hochsch. Darmstadt.) W. A. ROTH-Berlin.

Henri Moissan, *Darstellung und Eigenschaften des Cäsium- und Rubidiumammoniums.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 549—51. 20/5. — C. **1903**. II. 13.) DÜSTERBEHN.

Gregory Paul Baxter, *Die spezifischen Gewichte von Lithiumchlorid, -bromid und -jodid.* In Forts. früherer Unterss. (vgl. BAXTER u. HINES, Amer. Chem. J. **31**. 220; C. **1904**. I. 1061, u. BAXTER u. LAMB, Amer. Chem. J. **31**. 229; C. **1904**. I. 1062) hat Vf. die D.D. von LiCl, LiBr, LiJ nach der früher angegebenen Methode genau bestimmt. Die Lithiumhaloide wurden aus Li_2CO_3 und den Halogenwasserstoffsäuren dargestellt, deren Reinigung eingehend beschrieben wird. Als D^{25}_4. wurde ermittelt: geschmolzenes LiCl 2,068, geschmolzenes LiBr 3,464, geschmolzenes

LiJ 4,061. Als Vakuumkorrektur wurde angewandt: bei LiCl +0,00044, LiBr +0,00021, LiJ +0,00015, Toluol +0,00126. Es ist sehr unwahrscheinlich, daſs alle als möglich in Betracht kommenden Versuchsfehler noch die 2. Dezimale beeinflussen.

In den früheren Mitteilungen (l. c.) ist bei Berechnung der D. der Kadmium- und Zinksalze dadurch ein geringer Fehler gemacht worden, daſs angenommen wurde, die Vakuumkorrektur für das mit Toluol gefüllte Pyknometer sei dieselbe, ob die Salze zugegen seien oder nicht. Dies ist nicht der Fall, da zwar das Volumen des Systems immer dasselbe ist, das Gewicht aber bei Ggw. des Salzes gröſser ist, als wenn nur Toluol die Füllung bildet. Die Vakuumkorrektur muſs deshalb im ersteren Falle kleiner sein. Unter Berücksichtigung dieser Differenz berechnet sich D^{25}_4 bei $CdCl_2$ zu 4,047, CdBr zu 5,192, AgBr zu 6,473. Beim $ZnCl_2$ liegt der Fehler innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Verss. (Amer. Chem. J. **31**. 558—64. Mai. [6/1.] Cambridge. Mass.) ALEXANDER.

Henri Moissan, *Elektrolyse von Chlorcalcium.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 661; C. **1904**. I. 1059.) Auf die Prioritätsreklamation von BULLIER (s. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 904; C. **1904**. I. 1326), die B. von CaC_2 durch Elektrolyse eines Gemisches von $CaCl_2$ und CaF_2 mit Kohleelektroden betreffend, erwidert Vf., daſs sich seine Beobachtungen mit denen BULLIERs nicht decken. Insbesondere fand er, daſs neben CaC_2 sich stets metallisches Ca in beträchtlicher Menge bildet. Bei Wiederholung der Verss., unter Anwendung eines Gemisches von $CaCl_2$, Ätzkalk und Kohle in den von BULLIER angegebenen Verhältnissen, mit 110 Volt und 15 Amp. wurde beobachtet, daſs die Elektrolyse (über 740° als dem F. des Gemisches) sehr unregelmäſsig verläuft. Gegen Ende des Vers. erstarrte der untere Teil der M. und gab mit W. nur H, zuweilen mit geringen Mengen C_2H_2; der obere Teil lieferte mit W. ein Gas, das 30—37% C_2H_2 enthielt. Das Gemisch $CaCl_2$-CaF_2 ist bedeutend leichter schmelzbar (F. 650°) als das $CaCl_2$-Kalkgemisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1194—96. [16/5.*].) MITTASCH.

Organische Chemie.

Max Iklé, *Ultrarotes Absorptionsspektrum einiger organischer Flüssigkeiten.* Die zu untersuchende Fl. wurde zwischen zwei planparallele Fluſsspatplatten gebracht, die durch einen Glasring verbunden waren. Als Wärmequelle diente Zirkonlicht; die spektrale Zerlegung geschah durch ein Fluoritprisma. Besondere Vorkehrungen wurden getroffen, um ein Abdunsten der Fl. zu verhindern. Zur Unters. gelangten folgende Gruppen: a) CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4; b) CH_3J, CH_2J_2; c) C_2H_5OH, C_2H_5Br; d) C_2H_5OH, C_2H_5J. Aus den in Tabellen wiedergegebenen Messungen ist ersichtlich: Ersetzung von H oder OH durch ein Halogen erhöht die Diathermanität der Fl.; diese Erhöhung betrifft das ganze ultrarote Spektrum, ist aber gewöhnlich am bedeutendsten für Wellenlängen geringster Diathermanität. Für die ultraroten Absorptionsspektren isomerer Fll. lieſsen sich keine Gesetzmäſsigkeiten ableiten. Alle untersuchten Verbb. zeigen ein Diathermanitätsminimum bei 3435—3240 $\mu\mu$, das auch von JULIUS an KW-stoffen gefunden worden ist und von ihm dem Radikal C_nH_{2n+1} zugeschrieben wird, nach dem Vf. jedoch möglicherweise dem C selbst angehört, da es auch beim CS_2 auftritt. Die meisten Stoffe zeigen auſserdem ein Minimum bei 5—5,2 μ, verschiedene Verbb. ferner charakteristische besondere Minima. Keine der untersuchten Fll. folgt dem MAXWELLschen Gesetz über die Beziehung zwischen Brechungsexponent u. DE. (Physikalische Ztschr. **5**. 271—77. 15/5. [3/3. Auszug aus Dissertation.].) MITTASCH.

William Arthur Bone u. William Ernest Stockings, *Die langsame Verbrennung des Äthans.* Es wurde studiert: erstens die Wechselwirkung zwischen *Äthan* und Sauerstoff unter Drucken von 1,75—2,33 Atm. bei 250—400° in Borsilikatglasgefäßen (vgl. J. Chem. Soc. London **81**. 536; C. **1902**. I. 851); zweitens die Oxydation des Äthans in Berührung mit einer Fläche aus porösem Porzellan unter vermindertem Druck bei 400—500° in dem kürzlich (J. Chem. Soc. London **83**. 1074; C. **1903**. II. 334) beschriebenen Zirkulationsapparate. — Folgendes sind die Hauptergebnisse der Unters. 1. Das für die chemische Umsetzung zwischen Äthan und O günstigste Verhältnis ist das äquimolekulare; indessen reagieren Gemische von 2 Mol. Äthan mit 1 Mol. O fast ebenso schnell. Bei allen Temperaturen wird unter sonst gleichen Umständen Äthan viel schneller oxydiert als Methan. — 2. Wird Äthan mit O in der Weise behandelt, daß die zugeführte O-Menge zur Oxydation des gesamten Äthans zu CO u. Dampf nicht ausreicht, so findet weder eine vorherrschende Verbrennung des H, noch eine solche des C statt. Bei Abwesenheit sekundärer Erscheinungen macht sich die Einw. stets durch eine Druckverminderung geltend, ohne daß C abgeschieden oder H in Freiheit gesetzt würde. — 3. Die Verbrennung verläuft in mehreren, wohldefinierten Stadien, u. zwar läßt sich zunächst eine Oxydation zu Acetaldehyd und Dampf feststellen, alsdann erfolgt eine weitere rasche Oxydation des Acetaldehyds zu Formaldehyd, CO und Dampf, und schließlich wird der Formaldehyd zu CO, CO_2 und Dampf oxydiert; letztere Umwandlung vollzieht sich vermutlich im Sinne der Gleichungen:

$$CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O \text{ und } 2CH_2O + O_2 = 2CO + 2H_2O.$$

Die sekundären Erscheinungen, welche die Verbrennung des Äthans begleiten können, sind die folgenden. Es können erstens, ohne daß freier C gebildet wird, H und CH_4 unter den Reaktionsprodd. auftreten infolge einer rein thermischen Zers. der Formaldehyd- u. Acetaldehyddämpfe, wobei Acetaldehyd CH_4 und CO, Formaldehyd H u. CO liefert; es können ferner als Folge einer thermischen Zers. des Äthans geringe Mengen C_2H_4 und H erscheinen, u. es kann endlich, wenn die im Anfangsstadium der Oxydation entwickelte Hitze hinreicht, um die reagierenden Gase zur Entflammung zu bringen, eine Explosion erfolgen, während deren der überschüssig vorhandene KW-stoff u. vermutlich auch die Aldehyddämpfe zers. u. C, H, C_2H_2 u. C_2H_4 gebildet werden. — Äthylalkohol konnte unter den Oxydationsprodd. des Äthans nicht entdeckt werden; seine Abwesenheit erklärt sich daraus, daß er viel schneller oxydiert wird als Äthan unter gleichen Bedingungen. — Verss. betreffend die langsame Verbrennung des Äthylalkohols und Acetaldehyds haben zu Ergebnissen geführt, die mit den vorstehend entwickelten Anschauungen im Einklang stehen. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 106—7. 14/5. [5/5.*].) HENLE.

Henri Moissan, *Darstellung der Carbide und Acetylenverbindungen durch Einwirkung von Acetylen auf die Alkali- und Erdalkalihydrüre.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 556—59. 20/5. — C. **1903**. II. 338.) DÜSTERBEHN.

J. W. Brühl, *Über Alkoholate.* Nach BRÜHL u. H. BILTZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 649) kann man kristallalkoholfreie Alkoholate durch Kochen einer Xylol- oder Toluollsg. des betreffenden A. mit Na-Draht darstellen; das Verf. ist jedoch außerordentlich zeitraubend, weil das Metall schm. u. sich überdies, da die kleine Oberfläche des Regulus sich zunächst einem Überschuß von A. gegenüber befindet, primär Kristallalkoholate bilden müssen, die von dem KW-stoff dann nur langsam zerlegt werden. — Weit schneller kommt man zum Ziel, wenn man unter Xylol dargestellten Na-Staub (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3516; C. **1902**. II. 1321) mit Xylol, Bzl., Lg., Ä, oder einem anderen indifferenten Mittel übergießt u. unter

Kühlen und Turbinieren mit dem BRÜHLschen Rührwerk (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 923; C. **1904**. I. 1049) die berechnete Menge A., mit dem doppelten Vol. Xylol verd., zutropfen läfst. Die anfangs äufserst heftige Rk. wird durch Erwärmen zu Ende geführt. Das von Kristallalkohol völlig freie Alkoholat bleibt als schneeweifse, flockige M. suspendiert und läfst sich an der Pumpe gut abfiltrieren, kann aber auch als mit Xylol imbibierte Paste Verwendung finden. In dieser Form sind die neuen, ganz besonders wirksamen Präparate (vergl. das folgende Referat) von MERCK zu beziehen. — Im Gegensatz zu den weit weniger reaktionsfähigen Kristallalkoholaten sind die bisher untersuchten alkoholfreien K- und Na-Verbb. von Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Borneol, Menthol etc. amorph; das Amylderivat ist in Bzl. l. und koaguliert erst nach längerem Kochen der Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2066—68. 28/5. [April.] Heidelberg.) STELZNER.

J. W. Brühl, *Über neue Methoden der Bildung von Oxymethylenverbindungen.* In o-Stellung halogenierte oder besser dihalogenierte Kampfer setzen sich mit *„aktiviertem Na-Methylat“*, dessen Darst. im voranstehenden Ref. beschrieben ist, recht glatt unter B. von Oxymethylenkampfer um:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CHHlg\\CO\end{cases} + CH_3ONa = C_8H_{14}\begin{cases}C:CH\cdot OH\\CO\end{cases} + CH_3\cdot OH + NaBr + H_2,$$

$$C_8H_{14}\begin{cases}C(Hlg)_2\\CO\end{cases} + 2\,CH_3ONa = C_8H_{14}\begin{cases}C:CH\cdot OH\\CO\end{cases} + 2\,CH_3\cdot OH + 2\,NaBr.$$

Der in ersterem Fall frei werdende Wasserstoff wird für Reduktionszwecke, z. B. zur B. von Kampfer, verbraucht. — Da β-Halogenkampfer diese Umsetzung nicht erleiden, ist die Rk. gleichzeitig als diagnostisches Hilfsmittel zur Ortsbestimmung von Halogenen im Kampfermolekül brauchbar; wesentlich scheint hierbei jedoch zu sein, dafs sich in o-Stellung zu den Halogenen eine acidifizierende Gruppe, z. B. CO, befindet — Zur *Darst. von Oxymethylenkampfer aus o,o-Dibromkampfer* führt man 69 g Na-Staub unter $1^1/_4$ l Bzl., Toluol oder Xylol in „aktiviertes“ Na-Methylat über und läfst dann unter ständigem Rühren eine n. Lsg. von 310 g o,o-Dibromkampfer in $^1/_4$ l Bzl.-KW-stoff rasch einfliefsen. Nach 15—30 Min. tritt eine heftige Rk. ein, und es scheidet sich ein Brei von NaBr und $C_{10}H_{14}O:CH\cdot ONa$ ab, den man in wenig Eiswasser aufnimmt; im KW-stoff bleibt dann Kampfer, anscheinend auch Kampferpinakon und Borneol, gel. Der wss. Extrakt liefert mit konz. HCl 90% der Theorie an Oxymethylenkampfer, der zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert und aus verd. A. umkristallisiert wird. Der in den Mutterlaugen verbleibende Rest kann mit $CaCl_2$ als Ca-Salz gefällt werden. Auch die reinsten Präparate (Schüppchen aus verd. A.) von Oxymethylenkampfer zeigen keinen scharfen F.; sie sintern bei ca. 80° und sind erst bei ca. 85° völlig geschm. — Ca-Salz, $(C_{11}H_{15}O_2)_2Ca$. Nadeln. — Na Salz. Wasserfreie Nadeln. — Cu-Salz. Dunkelolivgrüne Nädelchen; F. 166—167°. — Aus *o-Bromkampfer* (F. 76°) und „aktiviertem“ Na-Methylat wurden in Xylol, Toluol oder Bzl. nur ca. 50% der Theorie an Oxymethylenkampfer gewonnen; in niedriger als Bzl. sd. Medien trat überhaupt keine Rk. ein. — Der durch Einleiten von Chlor in alkoh. Kampferlsgg. entstehende sog. *β-Chlorkampfer* liefert mit Na-Methylat ebenfalls Oxymethylenkampfer, und zwar in Xylol ca. 36%, in Bzl. dagegen nur etwa 3% der Theorie; er ist deshalb, was bisher noch nicht sicher feststand, als o-Derivat aufzufassen. — Aus methylalkoh. Na-Methylatlsg durch Abtreiben des Alkohols bei 200° dargestelltes $NaOCH_3$ reagiert mit o-Bromkampfer in Bzl. überhaupt nicht und liefert in Xylol nur etwa $^1/_3$ der mittels „aktiviertem“ Methylat erhältlichen Menge Oxymethylenkampfer. Auch das kristallisierte Alkoholat, $NaOCH_3 + 2CH_4O$, ist wenig wirksam, in Bzl. gab es

mit o-Bromkampfer nur 17%, in Toluol 23% und in Xylol 26% der Theorie an Oxymethylenverb. — Aus o-Bromkampfer und 15%ig. methylalkoh. Na-Methylatlsg. wurden nur 15%, mit 8%ig. Lsg. gar nur $^1/_4$—$^1/_2$% Oxymethylenkampfer gewonnen, da hier das $NaOCH_3$ hauptsächlich reduzierend einwirkt. — Auch das alkoholfreie „aktivierte" Na-Methylat hat reduzierende Eigenschaften, die seine gelegentliche Verwendung an Stelle von alkoh. Kali, dessen Brauchbarkeit häufig durch die B. von Aldehydharz beeinträchtigt wird, angezeigt erscheinen lassen. So wandelte es *Nitrobenzol* bei 7-stdg. Kochen in Xylol quantitativ in *Azoxybenzol* um. Den α-Nitrokampfer (F. 100—101°) und das Pinenchlorhydrat griff es dagegen nicht an, während es, im Gegensatz hierzu, den *α-Bromnitrokampfer* (F. 105—106°; I.) quantitativ in α- oder *o-Nitrokampfer* (F. 100,5—101,5°; II.) überführte. — Alkoholfreies *Kaliummethylat* wirkt ähnlich, doch weniger glatt als die Na-Verb. ein; aus o-Chlor- oder o-Bromkampfer erzeugte es nur 20—25% der Theorie an Oxymethylenkampfer, der überdies an Reinheit zu wünschen übrig liefs.

Bei der Umsetzung von *Bromformylmenthon* (III.) mit Alkalien entsteht, worüber Vf. demnächst Näheres mitteilen wird, ein *o-Brommenthon*, $C_{10}H_{17}OBr$, als mit Wasserdampf fast unzers. flüchtiges Öl vom Kp_{12-15}. 102—108°, das sich leicht unter Abspaltung von HBr verändert. Mit „aktiviertem" Na-Methylat liefert es in geringer Menge *Oxymethylenmenthon* (IV.), das flüssig ist und sich mit $FeCl_3$ blau-

I. $C_8H_{14}<^{CBr\cdot NO_2}_{CO}$ II. $C_8H_{14}<^{C:NO\cdot OH}_{CO}$ III. $C_8H_{16}<^{CBr\cdot CHO}_{CO}$ IV. $C_8H_{16}<^{C:CH\cdot OH}_{CO}$

violett, bezw. nach Zusatz von Na-Acetat rubinrot färbt. — Erhitzt man o-Bromkampfer mit Brom auf 120°, so bildet sich ein Gemisch von α- und *β-Dibromkampfer*, das durch Kristallisation aus A. oder Wasserdampfdest. getrennt werden kann, da die α-Verb. leichter l. und auch flüchtiger ist als das β-Derivat (F. 112 bis 114°). Mit „aktiviertem" $NaOCH_3$ gibt letzteres keinen Oxymethylenkampfer, sondern nur braune, harzige Prodd. und kleine Mengen eines noch halogenhaltigen, dampfflüchtigen u. alkalil. Öles, in welchem vielleicht der *„Oxykampfer"*, $C_{10}H_{16}O_2$, enthalten ist, der von KACHLER und SPITZER bei der Einw. von Alkalien auf β-Dibromkampfer beobachtet wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2069—80. 28/5. [25/4.] Heidelberg.) STELZNER.

Frank Southerden, *Die Umwandlung von Isopropylalkohol in Isopropyläther durch Schwefelsäure.* Im Verlauf einiger Verss. über Ätherifizierung mittels geringer Mengen H_2SO_4 bei hohen Temperaturen hat es sich als möglich erwiesen, *Isopropyläther* darzustellen. Wenngleich die Ausbeute gering ist, u. der Prozefs deshalb mit der Jodalkylmethode (ERLENMEYER, LIEBIGs Ann. **126**. 305) zunächst nicht konkurrieren kann, so ist er doch von Interesse als Beispiel der B. eines sekundären Äthers aus dem zugehörigen Alkohol. — Frühere Beobachter haben bei der Rk. lediglich Propylen aufgefunden. Verwendet man indes auf 100 ccm *Isopropylalkohol* (Kp. 81—83°) 3 ccm H_2SO_4 u. erhitzt das Gemisch 6—12 Stdn. auf 150—160°, so wird neben Propylen Isopropyläther, Kp. 70—70,5°, gebildet. Er hat einen intensiven, pfefferminzartigen Geruch u. entfärbt Br in CCl_4-Lsg. nicht. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 117—18. 14/5. [5/5.*].) HENLE.

René Locquin, *Über den synthetischen Isoamylalkohol und den Amylalkohol des Handels.* Bekanntlich ist der gewöhnliche Amylalkohol ein Gemisch von Isoamylalkohol und Methyl-2-butanol-1. Infolgedessen zeigen Prodd., zu deren Darst. gewöhnlicher Gärungsamylalkohol verwendet wurde, keine scharfen Konstanten. Aus reinem Isobutylmagnesiumchlorid und Trioxymethylen nach GRIGNARD in einer

Ausbeute von 50% dargestellter Isoamylalkohol besafs den Kp_{765}. 129,5—130,5° (131° korr.), und die D^{0}_{4}. 0,823. Aus diesem synthetischen A. gewonnenes *Isoamyljodid* zeigte den Kp_{765}. 145—146° (147° korr.), während das gewöhnliche Amyljodid zwischen 144 und 150° sd. *Phenylurethan des synthetischen Isoamylalkohols*, $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2CH(CH_3)_2$, F. des Rohprod. 54°, der aus PAe. + Ä. gewonnenen Kristalle 57—58°; F. des rohen Phenylurethans des gewöhnlichen Amylalkohols 40°. — Es ist daher notwendig, jedesmal, wenn es sich um eine Verb. handelt, welche die Amylgruppe enthält, anzugeben, ob dieses Amylradikal synthetischen oder natürlichen Ursprungs ist. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 599—601. 20/5. [März]. Paris. Lab. f. org. Chem. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Henri Moissan, *Einwirkung von Acetylen auf Cäsium- und Rubidiumammonium. Darstellung und Eigenschaften der Acetylenverbindungen $C_2Cs_2 \cdot C_2H_2$, $C_2Rb_2 \cdot C_2H_2$ und der Carbide des Cäsiums und Rubidiums.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 551—56. 20/5. — C. **1903**. II. 105.) DÜSTERBEHN.

R. J. Meyer u. **A. Bertheim**, *Alkylverbindungen des Thalliums.* Durch Einw. von Zinkäthyl auf eine äth. Lsg. von wasserfreiem $TlCl_3$ hat HARTWIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 298; LIEBIGS Ann. **176**. 256) das Diäthylthalliumchlorid, $(C_2H_5)_2TlCl$, gewonnen u. es durch doppelte Umsetzung mit Ag-Salzen in das Sulfat, Nitrat etc. übergeführt. Die von ihm für das Hydroxyd gehaltene Substanz war das Carbonat. — Versa. von HARTWIG, sowie CARIUS u. FRONMÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 302), auch die dritte Valenz des Tl^{III} durch Alkyle zu ersetzen, blieben ergebnislos. Das Tl unterscheidet sich hierdurch typisch von seinen Nachbarn im periodischen System, dem Hg und Pb, die erschöpfend alkylierbar sind, sowie dem Al, das nur Trialkylderivate liefert. — Zur *Darst. der Dialkylthallisalze* bedient man sich am besten der Mg-Alkylhaloide, welche auch bereits zur Gewinnung der Alkylverbb. des Sn (POPE, PEACHEY, Proceedings Chem. Soc. **19**. 290; C. **1903**. II. 106. 552; PFEIFFER, SCHNURMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 319; C. **1904**. I. 637), des Si (KIPPING, Proceedings Chem. Soc. **20**. 15; C. **1904**. I. 636; DILTHEY, EDUARDOFF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1139; C. **1904**. I. 1257), sowie des Pb u. Hg (PFEIFFER, TRUSKIER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1125; C. **1904**. I. 1257) gedient haben. Unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmafsregeln geht die Umsetzung von $TlCl_3$ mit R·MgCl recht glatt vor sich. Das schwer zugängliche $TlBr_3$ ist für diesen Zweck unbrauchbar, da es von den Organomagnesiumverbb. zu leicht reduziert wird. Bei Verwendung von Alkylmagnesiumbromiden u. $TlCl_3$ entstehen als Hauptprod. Dialkylthallibromide, die aber meist mit den Chloriden verunreinigt sind. — Alkylmagnesiumjodide reduzieren unter Jodabscheidung den gröfsten Teil des Thallisalzes zu TlJ. — *Wasserfreies Thallichlorid* war bisher nur schwer zugänglich; bei der Einw. von Cl auf in Ä. suspendiertes TlCl (Verf. von HARTWIG) ist das Prod. mit öligen Chlorderivaten des Ä. vermischt, während die Entwässerung des Tetrahydrats nach THOMAS (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 1051; C. **1903**. I. 222) sehr zeitraubend ist und bei Steigerung der Temperatur des Vakuums ein partiell reduziertes Material ergibt. Man behandelt deshalb am besten das TlCl unter h. W. mit Cl, bis Lsg. erfolgt ist, konzentriert unter zeitweiligem Einleiten von Cl, l. das auskristallisierte und über H_2SO_4 getrocknete $TlCl_3 + 4H_2O$ in wasserfreiem Ä. und fügt entwässertes $CuSO_4$ hinzu. — In die so gewonnene Lsg. trägt man dann unter Schütteln eine äth. Lsg. von 4 Mol.-Gew. R·MgX ein, läfst nach Ablauf der ersten, sehr heftigen Rk. einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, gieſst in gekühlte, stark verd. HCl und wäscht den Nd. mit angesäuertem W., dann mit A. und Ä. aus. — Die fast farblosen Dialkylthallisalze sind in W. und A. swl., lassen sich aber aus basischen Fll. (KOH, NH_3, Pyridin) gut umkri-

stallisieren. — Während bekanntlich die einfachen Thallisalze sehr leicht hydrolytisch gespalten werden, und auch Oxalate und Doppeloxalate (RABE, STEINMETZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4447; Z. f. anorg. Ch. **37**. 88; C. **1903**. I. 388; II. 1241) nur wenig zur Komplexbildung neigen, fungiert in den Lgg. der Dialkylthallisalze das Tl^{III} nicht mehr als Ion, sondern bildet mit den beiden Alkylen ein einwertiges, stark positives Radikal vom Charakter der Alkalimetalle, bezw. des einwertigen Tl; auch die elektrolytische Dissociation verläuft analog wie bei anderen binären, stark dissociierten Elektrolyten. — Verss., das *Thalliumchlorür* mittels organischer Mg-Verbb. zu alkylieren, mifslangen infolge Abscheidung von schwammigem Tl. — *Analyse der Dialkylthalliumverbb.* Zur Tl-Best. wurden die Salze vorsichtig mit rauchender HNO_3 zers., die Lsg. eingedampft, der Rückstand unter Zusatz einiger Tropfen wss. SO_2-Lsg. in W. aufgenommen u. die auf 100—200 ccm verd. Fl. bei 90° mit KJ gefällt. Das TlJ wurde mit einem Gemisch von 4 Vol. A. + 1 Vol. W. ausgewaschen, bei 160—170° getrocknet und gewogen. — Der Halogengehalt wurde nach CARIUS ermittelt. — Da die Dialkylthallisalze meist schon gegen 200° verpuffen und schwer oxydierbare Gase entwickeln, mufsten sie mit viel Bleichromat vermischt verbrannt werden; doch ergab sich auch hierbei leicht ein geringes Defizit an C und H.

Dimethylthallisalze. Das Bromid, $(CH_3)_2TlBr$, wurde aus $CH_3 \cdot MgBr$ und $TlCl_3$ erhalten und das Rohprod. aus verd. NH_3 + etwas NaBr umkristallisiert. Ausbeute: 62,5% der Theorie. Blättchen, die oberhalb 275° verpuffen. — Jodid, C_2H_6TlJ, aus dem Bromid + KJ; Blättchen; zers. sich bei 264—266°. — Das Sulfhydrat, $(CH_3)_2Tl \cdot SH$, fällt beim Eingiefsen einer ammoniak. Lsg. des Bromids in gelbes Schwefelammonium als weifser Nd. aus, der leicht kolloidale Lgg. bildet; zers. sich beim Erhitzen, sowie beim Eintragen in rauchende HNO_3 unter Feuererscheinung; verd. HNO_3 l. unter Abscheidung von S; mit verd. H_2SO_4 und Essigsäure entwickelt sich H_2S. — Das Chlorid, C_2H_6TlCl, wurde aus der essigsauren Lsg. des Sulfhydrats durch verd. HCl in glänzend weifsen Blättchen gefällt, die sich oberhalb 280° zersetzen.

Diäthylthallisalze. Das aus $C_2H_5 \cdot MgCl$ und $TlCl_3$ gewonnene Chlorid ist dem Methylderivat sehr ähnlich, doch schwerer l.; es zers. sich bei 205—206°. — Das Jodid ist in W., A. u. NH_3 swl.; aus Pyridin umkristallisiert, zers. es sich bei 185 bis 187°. — Das Bromid, $(C_2H_5)_2TlBr$, zers. sich erst oberhalb 240°. — Sulfhydrat, $(C_2H_5)_2Tl \cdot SH$. Weifser Nd. — Bei der Darst. des Hydroxyds mufs die Luft sehr sorgfältig ferngehalten werden, da man sonst statt seiner das Carbonat erhält. Am besten kocht man 6,4 g des Jodids mit 300 ccm luftfreiem W. und dem Ag_2O aus 20 g $AgNO_3$ unter Einleiten von Wasserdampf, bis das Filtrat halogenfrei ist, filtriert unter Luftabschlufs und dampft im H-Strom ein. Weifse, kristallin. M.; schm. bei 127—128° u. zers. sich erst bei höherer Temperatur; sehr ll. in W., A.; zieht aus der Luft CO_2 an; die stark alkalisch reagierende wss. Lsg. fällt Metalle als Hydroxyde. — Kocht man das Bromid oder Jodid bei Luftzutritt mit W. und Ag_2O u. dampft ein, so erhält man das neutrale Carbonat, $[(C_2H_5)_2Tl]_2CO_3$; Nadeln aus A.; zers. sich bei 204°; in h. W. (wohl infolge der B. eines basischen Carbonats) schwerer l. als in k. W.; die wss. Lsg. reagiert alkalisch. — Aus einer in der Kälte mit CO_2 gesättigten Lsg. dieses Salzes fällt A. das saure Carbonat, $(C_2H_5)_2TlHCO_3$, als weifses Kristallpulver; die wss. Lsg. reagiert schwach alkalisch und scheidet beim Eindampfen neutrales Carbonat ab. — *Di-n-propylthallisalze.* Das Chlorid, $(C_3H_7)_2TlCl$, entsteht aus $C_3H_7 \cdot MgCl$ und $TlCl_3$ zu 70—80% der Theorie. Blättchen aus NH_3; zers. sich bei 198—202°. — Das gut kristallisierende Nitrat ist relativ wl. — Das Jodid zers. sich bei 183—185°. — Das Hydroxyd bildet ein nicht zu reinigendes Öl. — Aus $C_6H_5 \cdot MgBr$ und $TlCl_3$ wurde das swl. und äufserst beständige *Diphenylthallibromid*, $(C_6H_5)_2TlBr$, dargestellt. Nädelchen aus Pyridin oder alkoh-

NH_4; zers. sich oberhalb 270°; fast unl. in wss. NH_3 und KOH. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2051—62. 28/5. [9/5.*] Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) STELZNER.

F. Bodroux, *Über eine allgemeine Methode zur Synthese der Aldehyde.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 585—88. 20/5. — C. **1904**. I. 509 u. 1077.) DÜSTERBEHN.

Julien Drugman u. **William Ernest Stockings**, *Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Formaldehyd und Acetaldehyd.* Die Bedingungen der B. von Thioderivaten aus H_2S u. wss. Lsgg. von Formaldehyd und Acetaldehyd sind schon von verschiedenen Autoren eingehend untersucht worden; daſs die Rk. bei Abwesenheit von HCl u. anderen starken Mineralsäuren ein sicheres Mittel zum Nachweis von Formaldehyd — auch bei Ggw. von Acetaldehyd oder anderen höheren Fettaldehyden — darbietet, ist indes nicht allgemein bekannt. — 1. Sättigt man eine verd. wss. Lsg. von *Formaldehyd* bei Abwesenheit von HCl mit H_2S u. läſst die Lsg. bei 30—50° stehen, so erfolgt zunächst keine sichtbare Änderung; nach 3—4 Stdn. aber scheidet sich allmählich ein weiſser, amorpher, flockiger Nd. aus. Derselbe schm. nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Exsikkator unter Zers. zwischen 85 u. 110°. Die Zus. dieses Thioderivats, welches aus Formaldehydlsgg. auch bei Ggw. von Acetaldehyd, CH_3OH, C_2H_5OH, Aceton oder Essigsäure niedergeschlagen wird, entspricht nach BAUMANN der Formel $3CH_2S + CH_2O$; die Ggw. von 0,1% Formaldehyd in wss. Lsg. kann mit Hilfe der Rk. noch leicht entdeckt werden. — 2. Der zuerst von GIRARD dargestellte und nachher von HOFMANN eingehend studierte kristallinische *Trithioformaldehyd*, $(CH_2S)_3$, wird gebildet, wenn H_2S auf eine stark mit HCl angesäuerte Formaldehydlsg. einwirkt; er kristallisiert aus h. Aceton in weiſsen Nadeln vom F. 216°. — 3. Sättigt man eine Lsg. von *Acetaldehyd* bei Abwesenheit von HCl u. anderen starken Mineralsäuren mit H_2S und läſst an einem warmen Orte stehen, so nimmt die Fl. bald ein milchiges Aussehen an infolge der Ausscheidung von Ölpartikelchen, die sich aber allmählich tropfenweise am Boden u. an den Seiten des Gefäſses sammeln; ein festes Prod. wird indes unter diesen Umständen niemals gebildet. — 4. Gewisse kristallinische Thioderivate können erhalten werden, wenn man H_2S auf wss. oder alkoh. Acetaldehydlsgg. einwirken läſst, die zuvor mit HCl angesäuert wurden; es entstehen, je nach den Bedingungen des Vers., eine flüchtige, bimolekulare *Verbindung* $CH_3 \cdot CH\langle{}^{S}_{O}\rangle CH \cdot CH_3$, F. 61°, oder *α-, β-* u. *γ-Trithioacetaldehyd*, $(C_2H_4S)_3$, F. 101°, 125—126° u. 76°. Sättigt man dagegen eine verd. (1—20%ig.) wss. Acetaldehydlsg., die mit ca. $^1/_5$ ihres Volumens starker HCl angesäuert ist, mit H_2S u. erwärmt diese Lsg. auf 50—60°, so nimmt die Fl. zunächst ein milchiges Aussehen an, wird dann allmählich klar, und schlieſslich sublimieren an die kühleren Teile des Gefäſses lange Nadeln einer flüchtigen Thioverb., die nach dem Umkristallisieren aus Aceton oder verd. A. bei 75—78° schm. War in der ursprünglichen Lsg. neben Acetaldehyd Formaldehyd enthalten, so tritt das Sublimat nicht auf, vielmehr scheidet sich in diesem Fall ein Gemisch von Thioverbb. als kristallinischer Nd. aus. — 5. Wss. Lsgg. von *Propion-* oder *Isobutyraldehyd*, die ohne Zusatz von HCl mit H_2S gesättigt werden, verhalten sich ähnlich wie Acetaldehyd unter gleichen Bedingungen. Bei Ggw. von HCl vermag Isobutyraldehyd nach sehr langer Zeit ein kristallinisches Sublimat zu liefern. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 115—17. 14/5. [5/5.*].) HENLE.

A. Seyewetz und **Gibello**, *Über neue Polymere des Formaldehyds.* Bisher sind 4 verschiedene Polymere des Formaldehyds beschrieben worden, und zwar das Paraformaldehyd von TOLLENS und MAYER, das Paraformaldehydhydrat, $(CH_2O)_6 \cdot$

H_2O, von LÖSEKANN u. DELÉPINE, das α-Trioxymethylen von FRATESI, F. 60—61°, und das gewöhnliche Trioxymethylen vom F. 170°. — Erhitzt man 100 g Trioxymethylen mit 75 ccm W. am Rückflußkühler, so scheiden sich in demselben Kristalle vom F. 123° ab, l. in k. W., wl. in sd. A., fast unl. in Ä., etwa fünfmal leichter in Natriumsulfitlsg. l., als das gewöhnliche Trioxymethylen. Destilliert man jetzt bei umgelegtem Kühler etwa die Hälfte ab, so erhält man ein wss. Destillat, aus dem sich nach einiger Zeit weiße Flocken vom F. 96—97°, l. in k. W., wl. in sd. A., unl. in Ä., l. in Natriumsulfitlsg. wie das vorhergehende Polymere, abscheiden. Die Mutterlauge des letzteren Körpers gibt an Ä. eine weiße, flockige M. vom F. 69°, l. in k. W. und Ä., wl. in sd. A., ab. Der Destillationsrückstand erstarrt beim Erkalten zu einer weißen M., die nach dem Trocknen über H_2SO_4 bei 92—93° schm., in k. W. und sd. A. l., in Ä. unl. ist. Der F. erhöht sich mit der Zeit. Beim Erhitzen geht der Körper zum Teil in ein Polymeres vom F. 170—171° (F. des Trioxymethylens) über, zum Teil sublimiert er unverändert. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denen des durch langsames Verdampfen einer wss. Formaldehydlsg. erhaltenen Paraformaldehyds überein. In Natriumsulfitlsg. ist der Körper etwa viermal leichter l. als Trioxymethylen. Wird dieses Polymere vom F. 92—93° mit A. und darauf mit Ä. gewaschen, so entsteht ein Prod. vom F. 87°.

Die Verss. zur Molekulargewichtsbest. dieser neuen Körper ergaben in allen Fällen Werte nahe bei 30. Durch Titration nach dem kürzlich (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 691) beschriebenen Verf. wurde in allen Polymeren, einschließlich Paraformaldehyd, ein Gehalt von 91% (CH_2O) festgestellt. Es ist daher möglich, daß alle diese Polymeren mit Einschluß des Trioxymethylens die von LÖSEKANN für das Paraformaldehydhydrat angegebene empirische Formel $(CH_2O)_6 \cdot H_2O$ besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1225—27. [16/5.*].) DÜSTERBEHN.

Stefan Bugarsky, *Einwirkung von Brom auf Acetaldehyd in wässeriger Lösung. Chemisch-kinetische Studie.* In sehr verdd. wss. Lsgg. reagieren Br_2 und Acetaldehyd mit meßbarer Geschwindigkeit nach der Formel:

$$C_2H_4O + H_2O + Br_2 \longrightarrow CH_3 \cdot COOH + 2HBr,$$

wie durch quantitative Best. der Rkprodd. festgestellt wird. Es wird durch Variation der aufeinander reagierenden Mengen gezeigt, daß tatsächlich ein Mol. Br_2 und Aldehyd miteinander reagieren. Bei geringer Br_2-Konzentration erhält man gut übereinstimmende Werte für die Geschwindigkeitskonstante; sind die Lsgg. in Bezug auf Br_2 konzentrierter als 0,01 n., so sinken die Konstanten, weil sich HBr_3 bildet. Die Dissociationskonstante des HBr_3 wird zu 0,0665 bei 25° bestimmt. JAKOWKIN fand für KBr_3 0,065. Nach Berücksichtigung der durch die B. von HBr_3 verursachten Störung lassen sich alle Verss. nach der bekannten, einfachen kinetischen Formel darstellen. Vf. findet folgende Geschwindigkeitskonstanten: $K_0 = 0{,}117$, $K_{10} = 0{,}308$, $K_{20} = 0{,}790$, $K_{25} = 1{,}205$. Steigerung der Temperatur um 10° entspricht einer 2,6-fachen Vergrößerung des Wertes der Konstanten. (Z. f. physik. Ch. **48**. 63—86. 10/5. [Budapest. Chem. Lab. Tierarz. Hochsch.]) W. A. ROTH-Berlin.

Etienne Rengade, *Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die Metallammoniumverbindungen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 565—68. 20/5. — C. **1904**. I. 1066.) DÜSTERBEHN.

Oswald Silberrad u. **Thomas Hill Easterfield**, *Studien über Carboxyglutarsäureäthylester. Teil I. Einwirkung von Halogenen auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester.* Unterwirft man die Natriumverb. des *Carboxyglutarsäureäthylesters* der

Einw. von Halogenen, so erfolgt keine Kondensation, sondern an Stelle von Carboxydiglutarsäureäthylester werden Halogenderivate des Ausgangsesters gebildet:

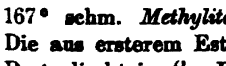
$$C_2H_5CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2 + J_2 = NaJ + C_2H_5CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CJ(CO_2C_2H_5)_2;$$

die Reaktionsprodd. erweisen sich als identisch mit denen, welche durch direkte Halogenierung von Carboxyglutarsäureester erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. **30**. 114. 14/5. [5/5.*].) HENLE.

E. Rosenlew, *Darstellung der racemisch-inaktiven, sowie der konfigurations-inaktiven 2,5-Dioxyadipinsäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Mit der Darst. der den 4 stereoisomeren Weinsäuren entsprechenden 2,5-Dioxyadipinsäuren beschäftigt, berichtet Vf. zunächst über die beiden inaktiven 2,5-Dioxyadipinsäuren. Die inaktiven 2,5-Dibromadipinsäuren wurden in der Hauptsache nach ASCHANs Methode (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1771; C. **99**. II. 182) gewonnen. Adipinsäure (1 Mol.) wurde durch PCl_5 im offenen Einschmelzrohre auf dem Wasserbade in das Chlorid übergeführt, nach dem Erkalten die das Brom (4 Mol.) enthaltende Kugel eingeführt und letztere nach dem Zuschmelzen des Rohres an den Wänden desselben zertrümmert. Nach Beendigung der Rk. im Wasserbade wurde das Reaktionsprod. mit Eiswasser behandelt, in Ä. aufgenommen und der nach Verdampfen des Ä. resultierende gelbe, kristallinische Rückstand in 60° w. W. gelöst. Beim Abkühlen dieser Lsg. kristallisiert die bereits von BERNHARDI u. AUWERS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2231; C. **91**. II. 419) dargestellte *A-2,5-Dibromadipinsäure*, $C_6H_8O_4Br_2$, aus; kompakte Blättchen (aus Ameisensäure) F. 191°; ll. in Ä. u. Essigester, unl. in k. W. u. sd. Bzl. Die Mutterlauge wurde mit Ä. ausgeschüttelt u. aus der äth. Lsg. die stereoisomere *B-2,5-Dibromadipinsäure* erhalten; kleine Kristalle (aus Ameisensäure), F. 138—139°; ll. in W., Ä. und Essigester, unl. in Bzl. und Lg.

Die Überführung in die entsprechenden Oxysäuren geschah in folgender Weise: Die SS. wurden mit Barytwasser gekocht und öfters neue Mengen Barytwasser zugegeben, so daſs die Fll. stets alkal. blieben. Fällt man das Ba durch die erforderliche Menge verd. H_2SO_4 und kristallisiert die aus den beiden Dibromsäuren entstandenen öligen, rotbraunen Kristallmassen nach dem Waschen mit Ä. aus W. um, so erhält man *A-2,5-Dioxyadipinsäure*, $C_6H_{10}O_6$, in kompakten, wohl ausgebildeten, klaren Kristallen (F. 173°), die *B-2,5-Dioxyadipinsäure* dagegen in kleinen, undeutlichen Kristallen (F. 132—134°). Beide Oxysäuren sind unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, in W. löst sich A-Säure viel leichter als B-Säure. Vf. nimmt an, daſs die A-2,5-Dioxyadipinsäure die racemisch-inaktive, die B-2,5-Dioxyadipinsäure dagegen die konfigurations-inaktive S. ist. Nähere Unterss. folgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2090—92. 28/5. [13/5.] Helsingfors. Univ.-Lab.) VOLLAND.

F. Fichter und **Alfred Pfister**, *Zur Kenntnis der Penten- und Hexensäuren.* Den *Acetobernsteinsäureester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH_2\cdot CH(COCH_3)\cdot COOC_2H_5$, erhält man aus Bromessigester und Na-Acetessigester zu 60% der Theorie; Kp_{14}. 140—142°. — Durch Schütteln der feuchten äth. Lsg. mit Al-Amalgam, bis die $FeCl_3$-Rk. ausbleibt, geht der Ester in *Methylparakonsäureester* (Formel nebenstehend) (Kp_{17}. 156°) über, welcher bei der Umlagerung mit Na-Äthylatlsg. den bei 167° schm. *Methylitakonsäureester*, $C_2H_5O_2C\cdot CH_2\cdot C(:CH\cdot CH_3)\cdot COOC_2H_5$, liefert. Die aus ersterem Ester durch Verseifen mit Barythydrat erhältliche S. kann durch Dest. direkt in *β,γ-Pentensäure*, $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot COOH$, übergeführt werden. — Die *α,β-Hexensäure*, $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot COOH$, welche FITTIG und BAKER (LIEBIGs Ann. **283**. 117) durch Behandeln von Hydrosorbinsäure mit NaOH ge-



wonnen haben, wird am besten aus käuflicher (Gärungs-) *Capronsäure*, $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot COOH$, dargestellt, die man zunächst in *α-Bromcapronsäureester*, $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ (Kp_{11}. 103°), überführt. — Beim Kochen mit Chinolin liefert dieser Ester dann ein bei 176—178° sd. Gemisch von viel *α,β-* mit wenig *β,γ-Hexensäureester*, das verseift und nach FITTIG (LIEBIGS Ann. **283**. 51) getrennt wird. Die *α,β-*S. schm., aus W. umkristallisiert, bei 32°. — Die *γ,δ-Hexensäure* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2370; LIEBIGS Ann. **313**. 376) wird von $KMnO_4$ glatt zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydiert, wonach die Formel $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ sichergestellt erscheint. — Bezüglich der physikalischen Konstanten der *δ,ε-Hexensäure*, $CH_2 : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot COOH$, weichen die Angaben von FICHTER u. LANGGUTH (LIEBIGS Ann. **313**. 378; C. **1901**. I. 96) von denen WALLACHS (LIEBIGS Ann. **312**. 190; C. **1900**. II. 632) etwas ab; bei einer Wiederholung der Versuche mit gröfseren Materialmengen fanden die Vff. jedoch die Angaben von FICHTER bestätigt: Kp. 203° (F. i. D.); $D^{19,2}$. 0,9639; $n_D^{19,1} = 1,4375$; Mol.-Refrakt. 31,02. — Die meist fl. und einander sehr ähnlichen Penten- und Hexensäuren lassen sich am besten durch ihre *p-Toluidide* charakterisieren, die man leicht durch 2-stünd. Erhitzen der SS. mit einem kleinen Überschufs der Base u. Fraktionieren des Prod. im Vakuum rein gewinnen kann. — *α,β-Pentensäure-p-toluidid*. Flache Kristallbündel aus 50%ig. Essigsäure; F. 110°; Kp_{20}. 230—235°. — *β,γ-Pentensäure-p-toluidid*. Blätter aus W.; F. 106°. — *γ,δ-Pentensäure-p-toluidid*, $C_{12}H_{15}ON$. Rhombische Kristallkomplexe aus Bzl.; Nadeln aus PAe.; F. 81,5°; Kp_{16}. 205°. — *α,β-Hexensäure-p-toluidid*. Nädelchen aus Bzl.; F. 125°; Kp_{13}. 205—215°. — *β,γ-Hexensäure-p-toluidid*. Blättchen aus PAe.; F. 95,5°. — *γ,δ-Hexensäure-p-toluidid*. Nadeln aus Bzl.; F. 103°; Kp_{13}. 200—205°. — *δ,ε-Hexensäure-p-toluidid*, $C_{13}H_{17}ON$. Nadeln aus PAe.; F. 75°; Kp_{14}. 220°. — Während die p-Toluidide solcher ungesättigten SS., bei welchen die Doppelbindung nicht unmittelbar neben dem Carboxyl steht, von HNO_3 oxydiert werden, läfst sich das *α,β*-Hexensäurederivat in konz. H_2SO_4 mit HNO_3 der D. 1,45 bei 0° nitrieren: *α,β-Hexensäure-o-nitro-p-toluidid*, $C_{13}H_{16}O_3N_2$. Gelbe Nadeln aus A.; F. 87°. — Das *Phenylisocrotonsäureanhydrid*, $C_{20}H_{18}O_3$, entstand bei der Einw. von 1 Mol. $POCl_3$ auf 2 Mol. Na-Phenylisocrotonat; Blättchen aus Bzl.; F. 120—121°. — Durch Erwärmen seiner Benzollsg. mit Anilin ging es in *Phenylisocrotonsäureanilid*, $C_{16}H_{15}ON$, über; Schüppchen aus Bzl.-PAe.; F. 89—90°. — *p-Toluidid*, $C_{17}H_{17}ON$. Blättchen aus Bzl.-PAe.; F. 149°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1997—2001. 28/5. [April.] Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

Thomas Stewart Patterson, *Vergleich der Werte für die Drehungen des Methyl-, Äthyl- und n-Propyltartrats bei verschiedenen Temperaturen*. Bestst. der Drehungen des *Methyltartrats*, *Äthyltartrats* und *n-Propyltartrats* bei verschiedenen Temperaturen ergaben, dafs ein Vergleich der Werte bei identischen Temperaturen wenig Wert hat, besonders wenn es sich um niedrige Temperaturen handelt. Da nun aber die Drehung des Methyltartrats bei 0°, die des Äthyltartrats wahrscheinlich bei —34°, und die des n-Propyltartrats wahrscheinlich bei —60° verschwindet, so kann man annehmen, dafs die drei Substanzen bei diesen Temperaturen sich in entsprechenden optischen Bedingungen befinden; allgemein werden also Methyltartrat bei *t*°, Äthyltartrat bei (*t* —34)° u. n-Propyltartrat bei (*t* —60)° sich in optisch vergleichbarem Zustand befinden. Vergleiche der Drehungen bei derart sich entsprechenden Temperaturen sind denn auch viel befriedigender als solche, welche bei identischen Temperaturen angestellt werden, und zwar bewirkt der Eintritt zweier CH_2-Gruppen in das Molekül des Methyltartrats beim Übergang in Äthyltartrat etwas mehr als eine Verdopplung der Drehung, wogegen der weitere Eintritt zweier CH_2-Gruppen beim Übergang in n-Propyltartrat die Drehung des Äthyltartrats um das 1,41-fache steigert; die Drehung des n-Propyltartrats ist

demnach nahezu dreimal so groſs wie die des Methyltartrats. Die Beziehungen gelten innerhalb weiter Temperaturgrenzen. — Methyltartrat vermag in einer festen Form zu existieren, und diese schm. bei 61,5°. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 114 bis 115. 14/5. [5/5.*].) HENLE.

G. Baugé, *Über ein kristallinisches Chromotartrat.* In einem mit CO_2 gefüllten App., welchen Vf. in den Ann. Chim. Phys. näher beschreiben wird, bringt man ausgewaschenes, noch feuchtes Chromoacetat mit einer 33%ig., k., ausgekochten Weinsäurelsg. zusammen u. erhitzt die entstehende blaue Fl. in einer gesättigten, sd. Kochsalzlsg., wobei sich ein kristallinischer, blauer Nd. abscheidet, und gleichzeitig ein Gemisch von Essigsäure und W. abdestilliert. Nach beendigter Abscheidung läfst man erkalten, filtriert das Salz, immer in einer CO_2-Atmosphäre, ab, wäscht es mit ausgekochtem, CO_2-haltigem W., darauf mit A. und Ä. aus und trocknet es. Hellblaues, aus mkr. Prismen bestehendes Pulver von der Zus. $C_4H_4O_6Cr$, D^{15}. 2,33, unl. in k. oder sd. ausgekochtem und in mit CO_2 gesättigtem W. Oxydiert sich an der Luft langsam unter Grünfärbung, desgleichen in lufthaltigem W. unter B. einer violetten Lsg. Chlor bewirkt bei geringem Erwärmen Zers. in Sesquioxyd und Kohle, H_2S bei Dunkelrotglut B. von schwarzem Sulfid und H; in H, HCl, SO_2, NH_3 und CO_2 erfolgt bei Dunkelrotglut Zers. unter B. von grünem Sesquioxyd. Konz. oder verd. HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, Essigsäure u. konz. Weinsäure sind in der Kälte ohne Einw., in der Hitze liefern die 3 erstgenannten SS., sowie konz. Weinsäure eine blaue Lsg. Konz. Essigsäure ist auch in der Hitze ohne Einw., verd. h. Essigsäure bewirkt dagegen eine rote Lsg. oder einen Nd. von Chromoacetat. Wss. Kalilauge erzeugt einen braunen Nd., fl. NH_3 eine blaue Lsg., die sich später unter Abscheidung von Sesquioxyd zers. Chromotartrat reduziert ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte rasch, neutrale Silberlsg. dagegen sehr viel langsamer. In Berührung mit k. konz. Kalium-, Natrium- u. Ammoniumcarbonatlsg. verwandelt sich das Chromotartrat unter Luftabschluſs rasch in ein Chromodoppelcarbonat, welches sich beim Kochen nicht verändert. Eine quantitative Abscheidung des Hydroxyds, $Cr_2O_4 \cdot 3H_2O$, tritt erst ein, wenn in verd. Lsgg. in Ggw. eines groſsen Überschusses an Alkalicarbonat gearbeitet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1217—20. [16/5.*].) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. **René Locquin**, *Allgemeine Methode zur Darstellung der substituierten Acylessigester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1902**. II. 511.) Nachzutragen ist folgendes. Die l. c. erwähnte Nebenrk.:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_3H_7) \cdot COOCH_3 + CH_3ONa + CH_3J = NaJ + C_3H_7 \cdot COOCH_3 + CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot COOCH_3$$

macht sich um so stärker bemerkbar, je geringer der Unterschied im Mol.-Gew. der im Acylacetessigester vorhandenen beiden Säureradikale ist. Die Jodalkyle der primären Alkohole liefern die gewünschten Ester in einer Ausbeute von 70 bis 75%, diejenigen der sekundären Alkohole in einer solchen von 25—35%. Die geringe Ausbeute im letzteren Fall hat ihren Grund darin, daſs einerseits ein beträchtlicher Teil des sekundären Jodids in den ungesättigten KW-stoff und HJ gespalten und andererseits der durch die HJ aus seiner Na-Verb. in Freiheit gesetzte Acylacetessigester gleichzeitig im Sinne der beiden folgenden Gleichungen:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH(COR) \cdot COOC_2H_5 + C_2H_5OH = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + RCOOC_2H_5 \text{ oder } = R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + CH_3 \cdot COOC_2H_5$$

zerlegt wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 588—93. 20/5.) DÜSTERBEHN.

René Locquin, *Über einige Homologe der Butyryl- und Isovalerylessigester.*

(Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1902**. II. 511.) Nachzutragen ist folgendes. *Methyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5*, $C_6H_{10}ON_2$, Blättchen aus A., F. 190 bis 191° (195—196° korr.) unter Zers., fast unl. in sd. Bzl., wl. in Ä., l. in W. — *Propyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5*, $C_8H_{14}ON_2$, Blättchen aus A., F. 162° (165—166° korr.), wl. in Bzl., zl. in Ä., wl. in W. — *Propylbutyrylessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$, Kp_{10}. 112—113°, D^0_4. 0,958, enthält noch etwas Propylacetessigester. — *Dipropyl-3,4-pyrazolon-5*, bildet sich nur schwer, Kp_{14}. 190—200°, wird erst nach einiger Zeit fest. — *Isopropylbutyrylessigsäureäthylester*, Kp_{14}. 111°, D^0_4. 0,962, Ausbeute sehr gering. — *Propyl-3-isopropyl-4-pyrazolon-5*, konnte nicht völlig gereinigt werden; F. 131° (133° korr.). — *Äthylisovalerylessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$, Kp_{11}. 107—108°, D^0_4. 0,959, Ausbeute 84—85%. — *Isobutyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5*, $C_9H_{16}ON_2 + {}^1/_2H_2O$, Nadeln aus verd. A., F. 104—105° (106° korr.), zl. in Ä. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 593—95. 20/5.) DÜSTERBEHN.

René Locquin, *Über einige Homologe der Caproyl- und Isocaproylessigester*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1902**. II. 511). Nachzutragen ist folgendes. *Methylcaproylessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$, Kp_{12}. 128—129°, D^0_4. 0,963, Ausbeute 61%. *Amyl-3-methyl-4-pyrazolon-5*, $C_9H_{16}ON_2$, Blättchen aus Bzl. oder verd. A., F. 161° (164—165° korr.). — *Amyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5*, F. 138—139° (korr.). — *Sek.-Caprylcaproylessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{34}O_3$, Kp_{11}. 183—184°, D^0_4. 0,925, Ausbeute 27—30%. Als Nebenprodd. wurden isoliert Caprylen, Capronsäureäthylester, Methylamylketon, Caprylalkohol, sek.-Caprylacetessigsäureäthylester, Kp_{12}. 147° und *Caproylessigsäureäthylester*, $C_{10}H_{18}O_3$, Kp_{20}. 116—117°. Durch Verseifen mit k. verd. Kalilauge geht der letztere Ester leicht in die relativ beständige *Caproylessigsäure*, $C_8H_{14}O_3$, über; Blättchen aus PAe. (Kp. 40—60°) durch Abkühlen der Lsg. mittels Eis und Kochsalz, F. 73—74° unter CO_2-Entw., unl. in W. *C-Isocaproylacetessigsäureäthylester*, $C_{12}H_{20}O_4$, aus natürlichem Isocapronsäurechlorid (s. Seite 18) und Natriumacetessigester, Kp_{13}. 133—134°, D^0_4. 1,032. — *Methylisocaproylessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{20}O_3$, Kp_{13}. 117—118°, D^0_4. 0,961. *Natürl. Isoamyl-3-methyl-4-pyrazolon-5*, $C_9H_{16}ON_2$, Blättchen aus verd. A., F. 173—174° (177—178° korr.), zl. in Ä. u. Bzl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 595—99. 20/5. [März]. Paris. Lab. f. org. Chem. der Fak. der Wiss.) DÜSTERBEHN.

Fr. Fichter u. Chaskel Wortsmann, *Über nitrobenzylierte Acetondicarbonsäureester*. Die Einw. des Benzylchlorids auf *Acetondicarbonsäureester* ist nach FICHTER und SCHIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1996; C. **1903**. II. 403) recht komplizierter Art und führt immer zu höher benzylierten Estern, von denen das Tribenzylderivat am besten charakterisiert werden konnte. — Um einen besseren Einblick in den Verlauf der vielgestaltigen Umsetzungen zu gewinnen, haben Vff. das *p-Nitrobenzylchlorid*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$, mit dem Ester $CO(CH_2 \cdot COOC_2H_5)_2$ kondensiert. — Als äquimolekulare Mengen der Nitroverb. und Na-Acetondicarbonsäureester in A. 3 Stdn. gekocht wurden, entstand eine neutrale Fl., die in Eiswasser eingegossen und mit Ä. erschöpft wurde. Aus dem Ä. schieden sich innerhalb einiger Tage wl. Nädelchen von *asymm. Di-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureester*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, ab. Derbe Kristalle aus Eg.; F. 118—119°. — Wird von sd. HCl langsam zu asymm. *Di-p-nitrobenzylaceton*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot CH_3$, verseift; biegsame Nadeln aus A.; F. 108,5—109,5°. — Die von den Kristallen abfiltrierte äth. Lsg. hinterläßt einen Sirup, aus welchem *symm. Di-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureester*, $CO[CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot COOC_2H_5]_2$, auskristallisiert; verfilzte Nädelchen aus A. oder Eg.; F. 136—138°. — In den ölig bleibenden Anteilen der Mutterlauge ist *p-Nitrobenzylacetondicarbonsäureester*, $C_2H_5OOC \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5$, vorhanden, denn beim Kochen mit HCl liefern sie *p-Nitrobenzylaceton*, $NO_2 \cdot$

$C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$; kristallin. M.; F. 40—41°. — Gleichzeitig treten als saure Prodd. *p-Nitrohydrosimtsäure*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, u. *Di-p-nitrobenzylessigsäure*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot COOH$, auf, die durch Auskochen mit W. getrennt werden können, in welchem nur die erstere S. gut l. ist. — Die beiden SS. dürften durch „Säurespaltung" aus dem *symm.*, bezw. *asymm.* Di-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureester entstanden sein, die in kleinen Mengen noch in der Mutterlauge vorhanden waren.

Bringt man nacheinander 3 Mol. Na-Äthylat u. p-Nitrobenzylchlorid in sd. A. zur Rk. u. schüttelt den angesäuerten Rückstand der Lsg mit Ä. durch, so geht nur der kleinere Teil des Prod. in Lsg. Das ungel. Bleibende wird mit Eg. ausgekocht, wodurch *Tri-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureester*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C \cdot (COOC_2H_5) \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, herausgel. wird. Nadeln aus Eg.; F. 167,5—168,5°; wird von HCl bei 150—160° zu Di-p-nitrobenzylessigsäure und p-Nitrohydrozimtsäure verseift. — Das in Eg. Unlösliche ist ein durch h. Nitrobenzol trennbares Gemisch zweier Körper. Aus dem Nitrobenzol scheidet sich beim Abkühlen *p,p'-Dinitrostilben*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (gelbe, oberhalb 280° schm. Nädelchen) ab, das durch Einw. von Na-Äthylat auf p-Nitrobenzylchlorid entstanden ist. A. fällt aus der Nitrobenzollsg. *symm. Tetra-p-nitrobenzylaceton*, $CO[CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2]_2$; Kriställchen; F. 194—195°. Muttersubstanz dieser Verb. ist der *Tetra-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureester*, $[(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2(C_2H_5O_2C)C]_2CO$, der schon während der Synthese verseift wird. — Aus der äth. Lsg. der bei der Darst. des Tri-p-nitrobenzylacetondicarbonsäureesters sich bildenden Nebenprodd. ist *Di-p-nitrobenzylessigester*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2CH \cdot COOC_2H_5$, isolierbar; Nadeln aus A. oder Eg.; F. 104,5°. — Im Rückstand bleiben ölige Körper, deren Spaltung mit HCl p-Nitrohydrozimtsäure, Di-p-nitrobenzylessigsäure und etwas *symm.* Di-p-nitrobenzylaceton ergibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1992—97. 28/5. [April]. Basel. Univ.-Lab. I.)

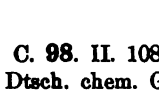
STELZNER.

L. Bouveault u. A. Wahl, *Darst. der α,β-Diketonester.* Bessere Resultate als die Einw. von NO_2 auf festen Isonitrosoacetessigester liefert das Einleiten nitroser Dämpfe in eine Lsg. von Acetessigester in Essigsäureanhydrid. Fraktioniert man das Prod. nach beendigter Rk. im Vakuum, so erhält man in einer Ausbeute von 40—50% des angewandten Esters *Diketobuttersäureäthylester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, orangegelbe, bewegliche Fl. von äth. Geruch, Kp_{12}. 70°, zieht äußerst begierig W. an u. bildet damit unter Wärmeentw. ein Hydrat $C_6H_8O_4 + {}^1/_2H_2O$, weiße Nadeln aus Ä. F. 120°. Letzteres Hydrat ist wahrscheinlich — trotz des abweichenden F. 88° — identisch mit der von SACHS u. WOLFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3234; C. **1903**. II. 939) durch Kondensation von Nitrosodimethylanilin mit Acetessigester u. Verseifen des gebildeten Imins erhaltenen Verb. Auf analoge Weise entsteht der *Diketobuttersäureisobutylester*, $C_8H_{12}O_4$, orangegelbe Fl., Kp_{18}. 96—100°, bildet gleichfalls ein weißes Hydrat + ${}^1/_2H_2O$ vom F. 96°. Disemicarbazon des Diketobuttersäureisobutylesters, weiße Kristallkörner, F. 254—255°, fast unl. in allen Lösungsmitteln. Das Semicarbazon des Äthylesters ist in verd., sd. Ameisensäure unter Zers. l. Phenylhydrazin bildet mit diesen Diketonen in essigsaurer Lsg. in der Kälte Monophenylhydrazone; dasjenige des Äthylesters bildet hellgelbe Prismen vom F. 102—103°, dasjenige des Isobutylesters gelbe, rhomboedrische Täfelchen vom F. 98—99°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1221—23. [16/5.*].)

DÜSTERBEHN.

A. Angeli, *Neue Untersuchungen über Diazofettsäuren.* Bezugnehmend auf die von TH. CURTIUS und R. MÜLLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1261; C. **1904**. I. 1333) aufgestellte Regel bemerkt Vf., daß seine vor 11 Jahren (Gaz. chim. ital. **23**. II. 345) ausgesprochene und noch allgemeiner gehaltene Regel seitdem durch die Unterss. von CURTIUS selber über das Aminoacetonitril (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**.

2489; C. **98**. II. 1085) und von V. PECHMANN über die Aminomethandisulfosäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2374; C. **95**. II. 1077) bestätigt wurde. Vf. selbst hat neuerdings (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 258; C. **1904**. I. 1356) durch



Einw. von HNO_2 auf β-Aminoindole Diazoverbb. wahrscheinlich nebenstehender Struktur erhalten. Bei einem Vergleich der Konstitutionsformeln der Diazoderivate liefernden Aminoverbb. miteinander, kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs sie alle die Gruppen $NH_2 \cdot CH \cdot$ oder $NH_2 \cdot C \cdot$ enthalten, die mit einem, eine mehrfache Bindung enthaltenden Atomenpaar verkettet sind:

$NH_2 \cdot CH \cdot C(=O) \cdot$ $NH_2 \cdot CH \cdot C(=N) \cdot$ $NH_2 \cdot CH \cdot S(=O) \cdot$ $NH_2 \cdot C \cdot C(=C) \cdot$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2080—81. 28/5. [2/5. Palermo. Univ.) VOLLAND.

E. Roux, *Über das Mannamin, eine neue, sich von der Mannose ableitende Base.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 601—5. 20/5. — C. **1904**. I. 871.) DÜSTERBEHN.

Thomas Martin Lowry, *Die Mutarotation der Glucose und Galaktose. Löslichkeit als Mittel zur Bestimmung der Gleichgewichtsverhältnisse dynamischer Isomeren.* Die zur Unters. von β-Bromnitrokampfer verwandte Methode, wie sie vor kurzem (Proceedings Chem. Soc. **19**. 156; C. **1903**. II. 193) beschrieben wurde, ist jetzt benutzt worden, um zu bestimmen, wieviel *α-Glucose* und *α-Galaktose* enthalten ist in den Gemischen dynamischer Isomeren, die gebildet werden, wenn man diese Zucker in A. oder in W. löst. Die Löslichkeit der α-Glucose in wasserfreiem CH_3OH nimmt im Verlauf von einer Woche allmählich zu im Verhältnis 0,53 : 1, die der Galaktose im Verhältnis 0,50 : 1. Die Zunahme der Löslichkeit beruht darauf, dafs in der Lsg. die stereoisomere β-Glucose (TANRETs γ-Glucose) u. β-Galaktose gebildet werden. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, so ist die in der Lsg. enthaltene Zuckermenge fast doppelt so grofs wie bei alleiniger Ggw. der α-Form; die Stereoisomeren müssen demnach in annähernd gleichem Verhältnis zugegen sein und nahezu die gleiche Beständigkeit besitzen. Von den von JUNGIUS für die Methylglucoside ermittelten Resultaten weichen diese Beobachtungen ab; derselbe fand für das Verhältnis $\alpha : \beta$ nicht 1 : 1, sondern 3 : 1.

In einem Gemisch, welches annähernd die Zus. $C_2H_5OH + H_2O$ besafs, nahm die Löslichkeit der α-Galaktose zu im Verhältnis 0,39 : 1, in einem Gemisch von annähernd der Zus. $C_3H_7OH + 2H_2O$ im Verhältnis 0,35 : 1. Die Abnahme des Verhältnisses in den wss.-alkoh. Lsgg. ist vielleicht darauf zurückzuführen, dafs in der Lsg. neben den stereoisomeren Galaktosen erhebliche Mengen der hydratisierten Aldehydform des Zuckers enthalten sind, die wahrscheinlich als Zwischenprod. bei der Isomerisation auftritt; dieser Schlufs steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, dafs das Verhältnis der Änderung ein vielfach gröfseres ist als in den wasserfreien methylalkoh. Lsgg. — Über die Auflösung von α-Glucose in Gemischen von annähernd der Zus. $2C_2H_5OH + H_2O$ u. $C_2H_5OH + H_2O$ wurden ähnliche Verss. angestellt, doch ging der allmählichen Löslichkeitszunahme stets eine mehr oder weniger rasch erfolgende Abnahme voran, welche auf der Umwandlung der festen α-Glucose in ein weniger l. Hydrat beruhte. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 108—9. 14/5. [5/5.*].) HENLE.

H. Guillemard, *Über das Dibromäthylcarbylamin.* Da sich das Dibromäthylcarbylamin in Ggw. von W. in Äthylaminbromhydrat, CO_2 und HBr zers., mufs bei der Darst. dieser Verb. jede Spur von Feuchtigkeit vermieden werden. Man erhält das Dibromäthylcarbylamin, $C_3H_5NBr_2$, durch Einw. von Brom auf die Chlf.- oder CS_2-Lsg. des Äthylcarbylamins in weifsen oder schwach gelblichen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die bei 50—55° unter teilweiser Sublimation schm., Kp. 145

bis 147° ohne merkliche Zers., Kp_{165}. 100°, Kp_{110}. 93—94°, Kp. unter einigen mm Druck 84°, polymerisiert sich plötzlich beim geringsten Überhitzen. Ist äufserst unbeständig, raucht an der Luft, zieht unter HBr-Entw. begierig W. an, zerfällt im Vakuum und am Licht allmählich in seine Komponenten, reizt die Augen heftig unter Erzeugung von Konjunktivitis. Beim Einleiten von H_2S in die CS_2-Lsg. des Dibromäthylcarbylamins bildet sich im Sinne der Gleichungen:

$C_2H_5NCBr_2 + H_2S = C_2H_5NCS + 2HBr$; $C_2H_5NCBr_2 + HBr = C_2H_5NCBr_2 \cdot HBr$

neben Äthylsenföl *Dibromäthylcarbylammoniumbromid*, weifse, an der Luft rauchende, sich mit W. sofort zers. Kristallm. HCl liefert beim Einleiten in die CS_2-Lsg. des Dibromäthylcarbylamins einen kristallinischen Nd. von *Dibromäthylcarbylammoniumchlorid*, $C_3H_5NBr_2 \cdot HCl$. In analoger Weise entsteht bei der Einw. von überschüssigem Jodäthyl *Dibromdiäthylcarbylammoniumjodid*, welches selbst im Vakuum nicht unzers. sd. Absol. A. reagiert in Ggw. von CS_2 unter B. von Bromäthyl u. dem Bromhydrat des Äthylisocyanats: $C_2H_5NCBr_2 + C_2H_5OH = C_2H_5Br + C_2H_5NCO \cdot HBr$. CuS und Ag_2S bilden bereits in der Kälte Äthylsenföl, HgO liefert Äthylisocyanat. Beim Einleiten von NH_3 in die CS_2-Lsg. des Dibromäthylcarbylamins entsteht NH_4Br und *s. Äthylcarbylaminäthylguanidin*, $C_6H_{13}N_4 = C_2H_5NC{<}(NH)_2{>}CNC_2H_5$, weifse Nadeln aus w. W., F. 90—91°, ll. in A., Ä., Chlf., unl. in Bzl., wl. in k. W., bildet ein in W. und A. sll., in Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat, ein in W. wl. Nitrat und Pt-Salz und ein in W. fast unl. Pikrat. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 605—10. 20/5. Lab. von Prof. HANRIOT.) DÜSTERBEHN.

W. M. Bruce, *Über die Sauerstoffäther des Harnstoffs*. (Forts. von Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 436; C. **1904**. I. 1558.) II. Kondensationen der Isoharnstoffe. *Symm. O-Methyldiphenyldiureïdoisoharnstoff*, $C_6H_5NHCONHC(OCH_3){:}NCONHC_6H_5$. B. Methylphenylisobiuret (dargestellt nach der Methode von STIEGLITZ und MC KEE) wird in der Kälte mit Phenylisocyanat behandelt. F. 153°. Bei Einw. von trockenem HCl auf die absol. äth. Lsg. entsteht das Hydrochlorid $(C_{16}H_{16}O_3N_4)_2 \cdot 3HCl$, F. 122° (unter Abgabe von CH_3Cl). Wirkt trockener HCl bei 60° auf die Verb. ein, so entsteht unter Entw. von CH_3Cl *Carbonyldiphenyldiharnstoff*, $(C_6H_5NHCONH)_2CO$, farblose M., F. 211°. — *O-Methylcarbäthoxyisoharnstoff*, $C_2H_5OCONC(OCH_3)NH_2$, wird erhalten durch Einw. von Chlorameisensäureester und KOH auf das Hydrochlorid des Methylisoharnstoffs bei 0°. F. 5°. Bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, leicht bewegliches Öl. Das Hydrochlorid $C_2H_5OCONC(OCH_3)NH_2 \cdot HCl$ entsteht bei Einw. von trockenem HCl auf die absol. äth. Lsg. Dieses gibt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich HCl ab und geht in Allophansäureester (F. 191°) über. Eine 2. Carbäthoxylgruppe liefs sich in die Verb. nicht einführen. — *O-Methylthiophenylureïdoisoharnstoff*, $(C_6H_5NHCSN{:})C(OCH_3)NH_2$, entsteht aus Methylisoharnstoff und Phenylsenföl. Rautenförmige Platten (aus Bzl.), F. 131°, unl. in W. und Ä.; ll. in Chlf. Wirkt trockener HCl bei 75—90° ein, so wird CH_3Cl und eine wie Merkaptan riechende Verb. abgespalten, und es entsteht eine Verb. vom F. 171°. — *O-Methylisobiuret*, $H_2NCON{:}C(OCH_3)NH_2$. B. 1 g Methylisoharnstoffhydrochlorid und 0,08 g Kaliumisocyanat werden in je 4 ccm W. gelöst, die Lsg. zur Trockne verdampft und der Rückstand mit sd. Bzl. extrahiert. F. 118°. Bei Einw. von trockenem HCl entsteht Biuret. — *Benzylidendimethyldiisoharnstoff*, $C_6H_5CH{:}[NHC(OCH_3){:}NH_2]$. B. Äquimolekulare Mengen Methylisoharnstoff und Benzaldehyd werden zusammen 2 Tage lang stehen gelassen. F. 137°, unl. in Ä., Aceton, Chlf.; l. in Methylalkohol. Als Nebenprod. wird etwas Tribenzotetraureïd (F. 240°) gebildet. Wirkt trockner HCl auf die absol. methylalkoh. Lsg. ein, so entsteht das *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{16}O_3N_4 \cdot 2HCl$, F. 85° (unter Abgabe von CH_3Cl). Bei Einw. von HCl auf den festen Diisoharnstoff wird Benzylidendiureïd

(F. 195°) gebildet. Analog (bei 2 Wochen langem Stehen) wird *Benzylidendiäthyldiisoharnstoff*, $C_6H_5CH:[NHC(OC_2H_5):NH]_2$, erhalten. Weiße, kristallinische M., u. Mk. läßt sich keine bestimmte Kristallform erkennen. F. 154°, unl. in W., Alkalien, Ä.; swl. in Bzl.; l. in Chlf., Aceton, verd. SS. Bei Einw. von trockenem HCl auf die Chlf.-Lsg. entsteht ein unreines Hydrochlorid, das beim Stehen an der Luft unter Abgabe von C_7H_5Cl in Benzodiureïd (F. 195°) übergeht. Bleiben äquimolekulare Mengen Benzaldehyd u. Äthylisoharnstoff mehrere Monate lang stehen, so wird wahrscheinlich Tribenzylidentetraäthylisotetraureïd gebildet.

μ-Methoxy-α-methyl-γ-oxypyrimidin, $N:C(OCH_3)N:C(CH_3)CH:COH$. B. 0,5 g Methylisoharnstoff und 0,8 g Acetessigester werden einige Minuten lang auf 50° erwärmt. Federige Nadeln (aus A.), F. 207°. In der Kälte unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ll. in sd. Bzl. u. A., verd. Säuren oder Alkalien. Die Rk. verläuft analog wie die Einw. von Acetessigester auf Amidine (PINNER, „Imidoäther", S. 216). Pt-Salz, $(C_6H_8O_2N_2)_2H_2PtCl_6$, gelbe, spindelförmige Nadeln. Ag-Salz, $C_6H_7O_2N_2Ag$, amorpher Nd. Bei Einw. von trockenem HCl auf die Lsg. des Oxypyrimidins in trockenem Bzl. wird ein Hydrochlorid gebildet, das beim Erwärmen auf 90—100° unter Abgabe von CH_3Cl in Methylurazil übergeht. — *μ-Äthoxy-α-methyl-γ-oxypyrimidin*, $N:C(OC_2H_5)N:C(CH_3)CH:COH$, entsteht analog wie die Methoxyverb. Weiße, glänzende Nadeln (aus A.), F. 206°. Pt-Salz, gelbe Nadeln. Das Hydrochlorid $C_7H_{10}O_2N_2HCl$ wird beim Erwärmen auf 90—130° in C_2H_5Cl und Methylurazil gespalten. — *μ-Methoxy-α-methyl-β-äthyl-γ-oxypyrimidin*, $N:C(OCH_3)\cdot N:C(CH_3)\cdot C(C_2H_5)COH$. B. Äquimolekulare Mengen Methylisoharnstoff und Äthylacetessigester werden über Nacht stehen gelassen. Nadeln (aus A.), F. 210°, ll. in S. oder Alkali. Bei Einw. von trockenem HCl auf die Lsg. des Oxypyrimidins in Bzl. oder Chlf. konnte kein reines Salz erhalten werden. Das Hydrochlorid $C_8H_{13}O_2N_2Cl$ entsteht dagegen leicht beim Eindampfen einer Lsg. des Oxypyrimidins in 6-n. HCl im Vakuum. — *O-Methyloxalylisoharnstoff* (*μ-Methylparabansäure*), $NHC(OCH_3):N\cdot CO\cdot CO$, entsteht bei mehrtägigem Stehen äquimolekularer Mengen Methylisoharnstoff und Oxalsäureester. Dreiseitige Prismen (aus absol. A.), F. 137,5°, unl. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; ll. in W., Alkali und sd. A. Pt-Salz, $C_5H_{10}O_2N_4PtCl_6$, hellgelbe Kristallm. Bei Einw. von verd. HCl entsteht Oxalylharnstoff.

Im 3. Teile der Abhandlung werden die experimentellen Daten für die Best. der Affinitätskonstanten einiger Isoharnstoffe (vgl. Einleitung C. **1904**. I. 1558) gegeben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 449—64. Mai. [6/2.] Univ. of Chicago. Kent. Chem. Lab.) ALEXANDER.

E. Poulsson, *„Isokreatinin" und dessen Identität mit Kreatinin*. Das von THESEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **24**. 1; C. **98**. I. 38) als „Isokreatinin" bezeichnete Kreatinin aus Fischfleisch ist ein durch einen gelben Farbstoff verunreinigtes Kreatinin. Die Angaben THESENs, nach denen es sich von dem gewöhnlichen Kreatinin unterscheiden soll, werden der Reihe nach widerlegt. Das Isokreatinin wurde nach Vorschrift THESENs aus Dorschfleischpulver hergestellt: 1. Der gelbe Farbstoff kann durch Tierkohle oder durch Reinigung der Verb. über das H_2SO_4-Salz entfernt werden. 2. Der N-Gehalt des Isokreatinins kann nach KJELDAHL bestimmt werden. 3. Kreatinin und Isokreatinin zeigen die gleiche Löslichkeit in W. und A. 4. Bei der Oxydation mit Bariumpermanganat entstehen Oxalsäure und Methylguanidin. 5. Beim Erhitzen mit Barytwasser liefert Isokreatinin Methylhydantoin. 6. Es liefert dasselbe Pikrat wie Kreatinin. 7. Gibt mit $AgNO_3$ eine Doppelverb. — Der Gehalt des frischen Fischfleisches an Kreatinin beträgt beim

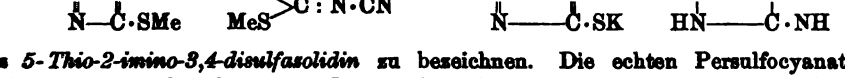
Dorsch 0,2%, bei der Heilbutte 0,17%; bei der Makrele 0,22%. Mageres Rindfleisch enthält 0,055%. — Weinsaures Kreatinin, $(C_4H_7ON_3)_2 \cdot C_4H_6O_6$. Nadeln; ll. in W., wl. in A. Zersetzt sich bei 207—209°. — Oxalsaures Kreatinin, $(C_4H_7ON_3)_2 \cdot C_2H_2O_4$. Prismen; l. in W., swl. in A. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 51. 227—38. 5/5. Christiania. Pharmak. Inst.) KRÜGER.

A. Hantzsch und **M. Wolvekamp**, *Die Konstitution der sogenannten Dithiocyansäure und Persulfocyansäure.* I. Konstitution der sogenannten Dithiocyansäurederivate. Die Unrichtigkeit der alten Formel der *Dithiocyansäure* wurde zunächst durch Unters. ihrer Dialkyläther dargetan; diese liefern bei der Spaltung mit konz. HCl ausschliefslich Merkaptane u. NH_4Cl, dagegen kein Alkylamin, enthalten also zweimal die Gruppe SCH_3, bezw. SC_2H_5. Da sie überdies nur ein Mol. H_2O zu addieren vermögen, so können sie kaum der Formel I. entsprechen. Es wird somit in dem Komplexe C_2N_2 eine wahre Cyangruppe u. nicht eine ringförmige Gruppierung vorhanden sein, woraus sich bereits die Formel der Äther ergibt. Auf das Vorhandensein einer CN-Gruppe deutet auch das Vermögen der Alkalisalze II. hin, leicht H_2S zu addieren und in thiocarbaminodithiokohlensaures Salz $(MeS)_2C : N \cdot CS \cdot NH_2$ (?) überzugehen. Schliefslich beweist die Synthese der Dithiocyanate aus CS_2 und Cyanamid in alkoh.-alkal. Lsg., dafs sie tatsächlich *Cyanaminodithiocarbonate* sind: $CS_2 + NH_2CN + 2KOH = C_2N_2S_2K_2 + 2H_2O$.

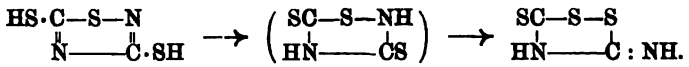
Für die freie *Cyanaminodithiokohlensäure*, die bei tiefer Temperatur aus ihren Salzen durch berechnete Mengen HCl in Gestalt gelber Nadeln freigemacht werden kann, kämen die beiden Formeln $(HS)_2CN \cdot CN$ und $HS(S :)C \cdot NH \cdot CN$ in Betracht; von diesen ist wohl die zweite die wahrscheinlichere, denn die Tatsache, dafs die S. trotz ihrer Schwerlöslichkeit nicht sofort durch Mineralsäuren aus ihren Salzen gefällt wird, und ferner ihre gelbe Farbe deuten auf eine Isomerisation hin. Die aus cyanaminodithiokohlensaurem Ag oder K mittels Jodalkyl darstellbaren Äther — *Dimethyläther*, $(CH_3S)_2C : N \cdot CN$, farblose, unangenehm riechende Blättchen, F. 57°; geht beim Erwärmen mit konz. HCl im Wasserbade in *Carbaminodithiokohlensäuredimethyläther*, $(CH_3S)_2C : N \cdot CO \cdot NH_2$, weifse Sternchen (aus h. W.), die sich gegen 217°, ohne zu schm., zers., über — müssen, da sie beide Alkyle an Schwefel gebunden enthalten, dem ersten Typus zugehören, und für die Salze ist die analoge Auffassung die wahrscheinlichste. Das Pb- und Ag-Salz spalten beim Erhitzen leicht Metallsulfid ab unter B. eines öligen, allmählich zu einer gelben, festen M. erstarrenden Prod., das wahrscheinlich als *Cyansenföl*, $S : C : N \cdot CN$, anzusehen ist.

Auch die aus Cyanamid, CO_2 u. alkoh. KOH darstellbaren *Cyanaminocarbonate* dürften dementsprechend reine O-Salze sein und der Formel $(KO)_2C : N \cdot CN$ entsprechen.

II. Konstitution der Persulfocyanderivate u. des Xanthanwasserstoffs. Salze und Äther der *Persulfocyansäure* entsprechen der bereits von KLASON begründeten (J. f. pr. Chem. [2] **38**. 366; C. **89**. I. 94) Formel III.; die freie isolierbare Wasserstoffverb., der *Xanthanwasserstoff*, leitet sich jedoch von einem ganz anderen Ringe ab und entspricht der Formel IV., wäre also rationell

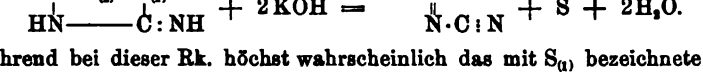


als *5-Thio-2-imino-3,4-disulfazolidin* zu bezeichnen. Die echten Persulfocyanate liefern also zunächst die nur in Lsg. nachweisbare echte Persulfocyansäure; diese geht wohl zunächst in die ψ-Persulfocyansäure über, ehe sie sich zu dem im festen Zustande allein beständigen Xanthanwasserstoff isomerisiert:

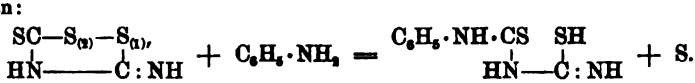


A. Persulfocyansäurederivate. Der im wesentlichen schon von KLASON erbrachte Beweis für die Formel der Persulfocyanate ergibt sich daraus, daſs der Diäthyläther bei der Spaltung den gesamten N als NH_3, also nicht in Form von Äthylamin abgibt, während sich gleichzeitig groſse Mengen von Merkaptan bilden. Auch der neu dargestellte und leicht rein zu erhaltende Dimethyläther, das *Dimethylpersulfocyanat*, farblose, unangenehm merkaptanartig riechende Kristalle (aus A. + W.), F. 42°, Kp. 279° (unkorr.), verhält sich ebenso. Ferner addieren diese Äther zum Untschiede von den Cyanaminodithiokohlensäureäthern (den sogen. Dithiocyansäureäthern) nicht H_2O und sind überhaupt beständiger (unzers. flüchtig und schwer verseifbar). Ebenso sind die Persulfocyanate weit beständiger als die Cyanaminodithiocarbonate; sie addieren nicht H_2S und spalten nicht Metallsulfid ab. Damit werden alle sonst noch konstruierbaren offenen Formeln ausgeschlossen. Der Grund dafür, daſs die sogen. Dithiocyanate Schwefel aufnehmen und in Persulfocyanate übergehen, dürfte in der Tendenz der Alkalimetalle, womöglich das Salz der stärksten S. zu bilden, zu suchen sein.

B. Xanthanwasserstoff und Derivate. Die Existenz eines Disulfazolringes mit der Gruppe CS—SC im Xanthanwasserstoff läſst sich allerdings nur indirekt nachweisen, dadurch, daſs ausschlieſslich derartige ringförmige S-Verbb. mit zwei direkt verbundenen S-Atomen die höchst auffallende Abspaltung eines S-Atoms durch Alkalien erleiden; eine solche Rk. wird bei anderen S-Verbb. und namentlich bei solchen mit der Gruppe C : S niemals beobachtet. Die Zers. des Xanthanwasserstoffs durch Alkali in sogen. dithiocyansaures K und Schwefel ist danach folgendermaſsen darzustellen:



Während bei dieser Rk. höchst wahrscheinlich das mit $S_{(1)}$ bezeichnete S-Atom entfernt wird, wird bei einer zweiten charakteristischen Rk. des Xanthanwasserstoffs, der B. von Phenyldithiobiuret durch Anilin, das mit $S_{(2)}$ bezeichnete S-Atom abgespalten:



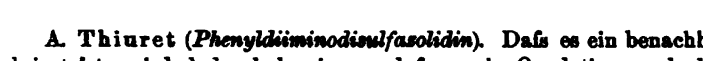
Die auſser der Formel IV. noch mögliche tautomere Formel V. kommt für den an sich ganz indifferenten Xanthanwasserstoff nicht in Betracht.

Während die Umwandlung des Xanthanwasserstoffs in Salze der Persulfocyansäure durch die Zwischenstufe der Cyanaminodithiokohlensäure im einzelnen verfolgt werden kann, ist dies bei dem sich allmählich vollziehenden Übergange der aus den Persulfocyanaten durch Säuren in Freiheit gesetzten, echten Persulfocyansäure in Xanthanwasserstoff bisher nicht gelungen; über die Umlagerung der freien Persulfocyansäure in Xanthanwasserstoff kann also im einzelnen nichts mehr ausgesagt werden.

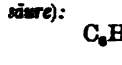
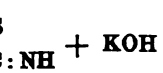
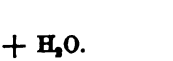
Das einzige gut bekannte Derivat dieser Verb., der durch direkte Acetylierung, also in saurer Lsg. entstehende *Acetylxanthanwasserstoff* VI. (bisher *Acetylpersulfocyanat* genannt) ist ein unverändertes Disulfazolderivat, da es zwar nicht durch NH_3, wohl aber durch Alkalien die für den Disulfazolidinring typische S-Abspaltung erleidet unter B. von Cyanaminodithiocarbonat.

III. Dem Xanthanwasserstoff analoge Disulfazolidinderivate. Zu diesen gehören das *Thiuret* von FROMM und die sogen. *Senföloxyde* u. *-sulfide* von M. FREUND.

A. Thiuret (*Phenyldiiminodisulfazolidin*). Daſs es ein benachbartes Disulfazolderivat ist, wird dadurch bewiesen, daſs es ein Oxydationsprod. des Phenyldithiobiurets ist und durch Reduktion in letztere Verb. wieder zurückverwandelt wird. Analog dem Xanthanwasserstoff spaltet es mit Alkalien Schwefel ab unter B. von Salzen der *Phenyliminocyanaminothiokohlensäure* (*Cyanaminophenylthiocarbaminsäure*):



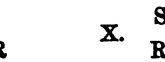
Die durch Alkylierung entstehenden Phenyliminocyanaminothiokohlensäureäther sind identisch mit den aus Phenylsenföl und Na-Cyanamid und Alkylierung des entstandenen Salzes gewonnenen Verbb.; da sie bei der Spaltung kein Alkylamin, sondern Merkaptan liefern, so enthalten sie das Alkoholradikal am Schwefel, entsprechen also den Formeln VII. oder VIII.

V.  VI.  VII. VIII. 

Im Gegensatze zu den cyanaminodithiokohlensauren Salzen nehmen die phenyliminocyanaminothiokohlensauren Salze den abgespaltenen Schwefel nicht wieder auf.

B. Sogenannte Senföloxyde und Senfölsulfide. Beide Körperklassen leiten sich wahrscheinlich von einem und demselben Fünfring ab, indem die sogen. *Senföloxyde* der Formel IX., die *Senfölsulfide* der Formel X. entsprechen. Sie verhalten sich bei der Reduktion analog wie Xanthanwasserstoff, sie geben nämlich Dialkylthioharnstoffe. Die Senföloxyde werden auſserdem, genau wie Xanthanwasserstoff durch Anilin unter Abspaltung von S in Phenylthiobiurete übergeführt. Die schwach basischen Senfölsulfide reagieren allerdings mit Anilin nicht analog, weil sie nicht, wie der Xanthanwasserstoff, in die tautomere Form mit der Gruppe N : C·SH verwandelt werden können, vielleicht auch, weil sie, wie Freund beim Dimethyläther beobachtete, beim Erhitzen in stabilere Isomere übergehen, die den Disulfazolring nicht mehr enthalten, sondern Diazsulfolderivate sind und durch Säuren in die ursprünglichen Senfölsulfide zurückverwandelt werden.

Als ganz sicher darf die Zugehörigkeit der Senfölsulfide zur Gruppe des Xanthanwasserstoffs indessen noch nicht gelten, da auſser der Formel X. für diese Verb. auch Formel XI. zu diskutieren wäre.

IX. X.  XI.

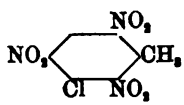
Diazsulfolidin- und Disulfazolidinderivate lassen sich demgemäſs voneinander unterscheiden durch ihr Verhalten gegen Reduktionsmittel, gegen Anilin u. gegen Alkalien: Disulfazolidinderivate liefern bei der Reduktion Thioharnstoffabkömmlinge, sie reagieren (mit Ausnahme der Senfölsulfide?) mit Anilin unter S-Abspaltung u. werden durch Alkali unter S-Abgabe in Cyanamidderivate verwandelt, wenn letztere sauren Charakter besitzen; Diazsulfolidinderivate dagegen bilden keine Thioharnstoffe, sie reagieren nicht analog mit Anilin und werden auch nicht durch Alkalien unter Abspaltung von Schwefel zersetzt. (Liebigs Ann. **331**. 265—97. 13/3. [1/1.].)

Helle.

Frédéric Reverdin, Auguste Dresel u. Ernest Delétra, *Über das Chlordinitrotoluol*, $C_6H_2(CH_3)(Cl)(NO_2)(NO)_2(1,3,4,6)$, *und ein neues Chlortrinitrotoluol.* Zur vollständigen Charakterisierung des schon früher von Reverdin u. Crépieux (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2503; C. **1900**. II. 966) beschriebenen Chlordinitrotoluol haben Vff. folgende Derivate davon dargestellt: *Acetylderivat des Oxyphenyldinitrotolylamins*, $C_6H_2(O\cdot C_2H_3O)^4NH\cdot C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{2,6}$; hellgelbe Nadeln (aus Aceton),

rotbraune Blättchen (aus Bzl.), F. 146—147°. Behandelt man diese Verb. in essigsaurer Lsg. mit $NaClO_3$ und HCl (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3266; C. **1903**. II. 1127), so erhält man ein Chlorderivat (F. 128°), das wahrscheinlich die Konstitution eines *Monochlor-(2)-acetoxy-(4)-phenyldinitrotolylamin* hat. Durch Kondensation des Chlordinitrotoluols mit Chloraminophenol, $C_6H_3(OH)^1(Cl)^2(NH_2)^4$, in alkoh. Lösung bei Ggw. von Na-Acetat haben Vff. *Oxymonochlorphenyldinitrotolylamin*, $C_6H_3(OH)^4(Cl)^3 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)^5(NO_2)_2^{4',6'}$, dargestellt; gelbrote, prismatische Nadeln, F. 176°; ll. in A., Aceton, Chlf.; Bzl., Ä. und Eg., wl. in Lg. und W. — Aus dem entsprechenden Dichloraminophenol entsteht *Oxydichlorphenyldinitrotolylamin*, $C_6H_2 \cdot (OH)^4(Cl)^3(Cl)^5NH \cdot C_6H_2(CH_3)^5(NO_2)_2^{4',6'}$; grünlichgelbe, prismatische Blättchen, F. 230°; analoge Löslichkeitsverhältnisse wie beim vorhergehenden Derivat. — Aus p-Anisidin resultiert *Methoxyphenyldinitrotolylamin*, $C_6H_4(OCH_3)^4NH \cdot C_6H_2(CH_3)^{3'} \cdot (NO_2)_2^{4',6'}$, in zwei Modifikationen: ziegelrote Prismen (aus Aceton-A.) u. goldgelbe Nadeln (aus A.), die sich sofort beim Erhitzen, allmählich bei gewöhnlicher Temperatur in die rote Modifikation umlagern; F. 139°; sll. in A. und Aceton, zl. in Lg. — Mittels p-Phenylendiamin wurde *p-Aminophenyldinitrotolylamin*, $C_6H_4(NH_2)^4 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)^5(NO_2)_2^{4',6'}$, erhalten; purpurrote Nadeln (aus wss. Aceton), F. 166°, ll. in den üblichen Solvenzien, wl. in Lg.

Unterwirft man Chlordinitrotoluol der Einw. eines Gemisches von H_2SO_4 (66° Bé.) und HNO_3 (46,8° Bé.) unter Erwärmen auf 150—175°, so bildet sich das *Chlortrinitrotoluol* von nebenstehender Formel; weifse Nadeln (aus Bzl.-Lg.), weifse Blättchen (aus Aceton und W.), F. 148,5°. Vorteilhafter läfst sich diese Verb. durch Erwärmen von m-Chlortoluol mit 3 Tln. H_2SO_4 von 66° Bé. u. 3 Tln. HNO_3 von 49,4° Bé. auf 160° unter Rückflufskühlung darstellen. Es ist ll. in Bzl., Aceton, Chlf. und Essigsäure, wl. in A., Ä. und Lg.; seine alkoh. Lsg. färbt sich auf Zusatz von NH_3 oder NaOH sofort dunkelblau, bei einem Überschufs des Reagens gelbbraun. Beim schwachen Erwärmen mit alkoh. KOH liefert es das entsprechende *Trinitrotoluidin* vom F. 136° (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 1864; LIEBIGs Ann. **259**. 222). — Obiges Chlortrinitrotoluol gibt infolge seines leicht beweglichen Cl-Atoms mit Aminen leicht Kondensationsprodd. Durch Kondensation mit Anilin in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat entsteht *Phenyl-2',4',6'-trinitrotolylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)^5(NO_2)_3^{2',4',6'}$; goldfarbige, rautenförmige Blättchen (aus verd. Aceton), F. 150°; ll. in Aceton u. Chlf., l. in Eg., A. und Bzl., wl. in Ä., swl. in Lg. — Das entsprechende Derivat des p-Toluidins, das *4-Tolyl-2',4',6'-trinitrotolylamin*, $C_6H_4(CH_3)^4 \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)^5(NO_2)_3^{2',4',6'}$ (F. 127°), bildet gelblichrote Nadeln u. besitzt dieselben Löslichkeiten wie die vorhergehende Verb. — Aus p-Aminophenol erhielten Vff. *4-Oxyphenyl-2',4',6'-trinitrotolylamin*, $C_6H_4(OH)^4NH \cdot C_6H(CH_3)^5(NO_2)_3^{2',4',6'}$; braune Nadeln (aus A. oder Eg.), F. 207°; ll. in Essigsäure, l. in A. u. Aceton, wl. in Ä. u. Chlf., fast unl. in Lg. — p-Phenylendiamin kondensiert sich mit dem Chlortrinitrotoluol zu *4-Aminophenyl-2',4',6'-trinitrotolylamin*, $C_6H_4(NH_2)^4 \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)^5(NO_2)_3^{2',4',6'}$; dunkelrote Blättchen (aus wss. Aceton), F. 198,5°; ll. in Aceton und Essigsäure, zl. in Bzl. und A., wl. in Lg. und W. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **17**. 511—16. 15/5.; Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2093—96. 28/5. [16/5.].) VOLLAND.



C. Willgerodt u. **Paul Lewino**, *Zur Kenntnis der Derivate des 2,3'-Dimethyl-4'-jodazobenzols und des m-Bromjodbenzols mit mehrwertigem Jod.* A. Derivate des 2,3'-Dimethyl-4'-jodazobenzols. Vff. haben ein neues Verf. zur Darst. des *2,3'-Dimethyl-4'-aminoazobenzols*, $C_6H_4(CH_3)^3 \cdot N^1{=}N^{1'} \cdot C_6H_3(CH_3)^{3'}(NH_2)^{4'}$, ausgearbeitet, da die von NIETZKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 662) angegebene Vorschrift sich für ihre Zwecke als ungeeignet erwies. 320 g o-Toluidin werden mit

240,5 g HCl (D. 1,18) versetzt und der dadurch entstehende Brei unter Abkühlung bis auf +20° und beständigem Umrühren mit einer konz. wss. Lsg. von 33,5 g $NaNO_2$. Zur Darst. des *2,3'-Dimethyl-4'-jodazobenzols*, $C_6H_4(CH_3)\cdot N_2\cdot C_6H_3(CH_3)J$, suspendiert man 25 g der oben erhaltenen u. aus A. umkristallisierten Base in W., fügt 8 g $NaNO_2$ u. hierauf allmählich 26,4 g HCl (D. 1,18) unter starker Kühlung (Temperatur nicht über 10°) hinzu u. rührt das Gemisch noch 1 Stde. lang mittels der Turbine. Die so gewonnene Lsg. träufelt man in eine wss. Lsg. von 25 g KJ und erhitzt die Mischung nach vorherigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur bis zur Beendigung der N-Entw. auf dem Wasserbade. Ausgeschiedenes Jod wird durch NaOH entfernt. Das in Ä. aufgenommene und wiederholt mit W. ausgewaschene Öl wird nach dem Abdestillieren des Ä. in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler mit Tierkohle gekocht. Das aus dem Filtrat sich ausscheidende Dimethyljodazobenzol bildet goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 64°; ll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, unl. in W. — Leitet man in eine konz. Chlf.-Lsg. des Dimethyljodazobenzols unter Kühlung einen trocknen Cl-Strom, so scheidet sich *2,3'-Dimethylazobenzol-4'-jodidchlorid*, $C_6H_4(CH_3)\cdot N_2\cdot C_6H_3(CH_3)JCl_2$, aus (rote, prismatische Kristalle, Zers.-Punkt 101°, ll. in Ä. und Lg.), das nach längerem Stehen mit 20%ig. NaOH nur bei Wintertemperatur das *2,3'-Dimethyl-4'-jodosoazobenzol*, $C_6H_4(CH_3)\cdot N_2\cdot C_6H_3(CH_3)JO$, lieferte; rötlichgelbes, amorphes Pulver, Zers.-Punkt 273°; ll. in Eg., l. in A, fast unl. in W. und Ä.

Durch inniges Verreiben des oben erwähnten Jodidchlorids mit Na-Hypochloritlsg. u. Rühren mittels der Turbine unter öfterem Zusatz einiger Tropfen Eg. entsteht *2,3'-Dimethyl-4'-jodazobenzol*, $C_6H_4(CH_3)\cdot N_2\cdot C_6H_3(CH_3)JO_2$; Prismen (aus Eg.), F. 180°; unl. in A. u. Ä.; explodiert bei raschem Erhitzen. — *Salze des Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumhydroxyds:* Rührt man eine Benzollsg. äquimolekularer Mengen Dimethylazobenzoljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl 1—2 Tage lang mit der Turbine, so läßt sich aus dem vom Phenylquecksilberchlorid befreiten Reaktionsprod. durch HCl Phenyl-2,3'-dimethylazophenyl-4'-jodiniumchlorid, $(C_6H_5)(C_6H_4CH_3\cdot N_2\cdot C_6H_3CH_3)J\cdot Cl$, isolieren; ziegelrote Nädelchen, Zers.-Punkt 146°, l. in w. W., A. und Ä. — Bromid, $C_{20}H_{18}N_2BrJ$, rotgelbe Nädelchen, F. 146° unter Zers., l. in W., A. und Ä. — Jodid, $C_{20}H_{18}N_2J_2$, mkr., ziegelrote Nädelchen, Zers.-Punkt 143°, l. in h. W., A. u. Ä. — Pt-Salz, $C_{40}H_{36}N_4Cl_6J_2Pt$, gelbrote Blättchen, Zers.-Punkt 168°, l. in w. A. und Ä. — Pyrochromat, $C_{40}H_{36}O_7N_4J_2Cr_2$, ziegelrote Nädelchen, F. 178° unter Zers., l. in h. A., Ä. und W.

B. Jodiniumbasen und Derivate derselben, die sich vom m-Bromjodbenzol ableiten. Werden je 5 g m-Bromjodosobenzol und 5,3 g m-Bromjodbenzol mit feuchtem Silberoxyd verrieben u. hierauf mit H_2O längere Zeit mittels der Turbine gerührt, so erhält man aus dem festen Rückstand durch öfteres Ausziehen mit W. die schwach alkal. Lsgg. des *Di-m-bromphenyljodiniumhydroxyds*, $(C_6H_4Br)_2J\cdot OH$. — Chlorid, $C_{12}H_8ClBr_2J$, feine Nädelchen (aus W. oder A.), F. 207°. — Bromid, $C_{12}H_8Br_3J$, Nädelchen (aus A.), F. 178°, l. in A. und W. — Jodid, $C_{12}H_8Br_2J_2$, Nädelchen (aus W. oder A.), F. 154°; wl. in W. und A. — Pt-Salz, $C_{24}H_{16}Cl_6Br_4J_2Pt$, goldgelbe Blättchen (aus A.), F. 178° unter Zers. — Pyrochromat, $C_{24}H_{16}O_7Br_4J_2Cr_2$, gelbe Nädelchen (aus verd. A.), Zers.-Punkt 181°. — Durch Einw. von feuchtem Silberoxyd auf äquimolekulare Mengen Phenyljodoso- und m-Bromphenyljodobenzol erhält man die schwach alkal. reagierende Lsg. von *Phenyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_5)(C_6H_4Br)J\cdot OH$. — Chlorid, $C_{12}H_9ClBrJ$, weiße Nadeln (aus A.), F. 191°. — Bromid, $C_{12}H_9Br_2J$, weiße Nadeln (aus A.), F. 169°. — Jodid, $C_{12}H_9BrJ_2$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 146°. — Pt-Salz, $C_{24}H_{18}Cl_6Br_2J_2Pt$, gelber, mikrokristallinischer Nd., F. 181° unter Bräunung u. Zers., wl. in A., fast unl. in W. — $HgCl_2$-Salz, $C_{12}H_9Cl_3BrJHg$, weiße Nadeln (aus A.), F. 130°. — Pyrochromat, $C_{24}H_{18}O_7Br_2J_2Cr_2$, gelbes, mikrokristallinisches Pulver, das sich am

Licht dunkelbraun färbt, F. 137° unter Zers., l. in W., A. und Ä., verpufft bei schnellem Erhitzen.

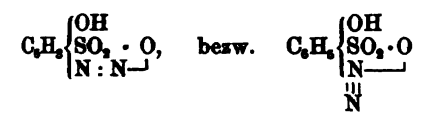
p-Tolyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd, $(C_6H_4CH_3)(C_6H_4Br)J \cdot OH$, wurde auf gewöhnlichem Wege dargestellt. — Chlorid, $C_{13}H_{11}ClBrJ$, mkr. Nadeln, F. 174,5°; l. in W., A., Ä. u. Lg. — Bromid, $C_{13}H_{11}Br_2J$, weifse Nädelchen, F. 175°, l. in W. u. A. — Jodid, $C_{13}H_{11}BrJ_2$, hellgelbe Nädelchen, F. 139° unter Zers., l. in W., A. u. Eg. — Pt-Salz, $C_{26}H_{22}Cl_6Br_2J_2Pt$, gelbe Nädelchen, F. 182,5° unter Zers., wl. in A. u. W. — $HgCl_2$-Salz, $C_{13}H_{11}Cl_2BrJHg$, weifse Nädelchen, F. 139°, l. in W. u. A. — *o-Tolyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd*, $(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_4Br)J \cdot OH$, ist nur in alkal. reagierender wss. Lsg. bekannt. — Chlorid, $C_{13}H_{11}ClBrJ$, gelbliches, mikrokristallin. Pulver, F. 170°; l. in A. und Eg., wl. in W. — Bromid, $C_{13}H_{11}Br_2J$, weifse, mkr. Säulen, F. 185°, l. in A., wl. in W. — Pt-Salz, $C_{26}H_{22}Cl_6Br_2J_2Pt$, gelbe Blättchen, F. 182° unter Zers., wl. in A. u. W. — $HgCl_2$-Salz, $C_{13}H_{11}Cl_2BrJHg$, weifse Nadeln, F. 110 bis 115°, ll. in W., A. und Eg. — Nitrat, $C_{13}H_{11}O_3NBrJ$, weifser, kristallin. Nd., F. 181° unter Zers., ll. in W., A. und Eg.

α-Naphtyl-m-bromphenyljodiniumhydroxyd, $(C_{10}H_7)(C_6H_4Br)J \cdot OH$, haben Vff. aus α-Jodosonaphtalin, m-Bromjodobenzol u. feuchtem Silberoxyd dargestellt; wss. Lsg. schwach alkal. — Chlorid, $C_{16}H_{11}ClBrJ$, gelbliche Nädelchen, F. 159°; l. in h. W., A. und Eg. — Bromid, $C_{16}H_{11}Br_2J$, weifse Nadeln, F. 156°; ll. in A., Ä. u. Eg. — Jodid, $C_{16}H_{11}BrJ_2$, hellgelbe Nädelchen, F. 133° unter Zers.; l. in A. u. Ä. — Pt-Salz, $C_{32}H_{22}Cl_6Br_2J_2Pt$, goldgelbe Nädelchen, F. 158°; wl. in W. und A. — $HgCl_2$-Salz, $C_{16}H_{11}Cl_2BrJHg$, weifse Säulen, F. 278°; l. in W. und A. — Pyrochromat, $C_{32}H_{22}O_7Br_2J_2Cr_2$, dunkelgelbe Nädelchen, F. 132° unter Bräunung und Zers.; l. in A. u. Eg. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 321—33. 30/4. [25/3.] Freiburg i/Br.) VOLLAND.

G. Schultz und **R. Stäble**, *Über Chinonsulfosäure.* Während es weder durch direktes Sulfurieren des Chinons mit rauchender H_2SO_4 von 40% SO_3 unter starker Abkühlung, noch durch Oxydation von m-Aminobenzolsulfosäure (Metanilsäure) mit Bleisuperoxyd u. H_2SO_4 gelang, die bisher unbekannte Chinonsulfosäure, $C_6H_3O_2SO_3H$, darzustellen, führten 2 Verss. mit Hydrochinonsulfosäure (vgl. SEYDA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 688; HESSE, LIEBIGs Ann. **114**. 301) und einer p-Aminophenolsulfosäure zum Ziel. Versetzt man in h. W. suspendiertes, hydrochinonsulfosaures Barium mit H_2SO_4 und Bleisuperoxyd und behandelt die Lsg. mit KCl, so scheidet sich chinonsulfosaures Kalium aus. — Von den beiden der Theorie nach möglichen, isomeren Monosulfosäuren war bisher nur die *4-Aminophenol-2-sulfosäure* bekannt (vgl. BENNEWITZ, J. f. pr. Chem. [2] **8**. 52; POST, LIEBIGs Ann. **205**. 49; GATTERMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 1938; C. **94**. II. 361). Vff. ist es nun gelungen, auch die isomere *4-Aminophenol-3-sulfosäure*, $C_6H_3OH(SO_3H)^3(NH_2)^4$, darzustellen, indem sie Diazobenzolchlorid mit m-Phenolsulfosäure in Ggw. von NaOH kombinierten u. die dabei in blauvioletten Nadeln erhaltene *Anilinazo-m-phenolsulfosäure* mit Zinnchlorür und HCl reduzierten. Die neue Aminophenolsulfosäure bildet weifse, glänzende Nadeln u. kristallisiert aus h. W. mit 1 Mol. Kristallwasser; Zers. bei 285°, bei 270° Schwarzfärbung; beim Erhitzen der trocknen S. im Reagensrohr rotvioletter Beschlag. 100 Tle W. lösen bei 14° fast 2 Tle., von der 2-Aminophenol-4-sulfosäure nur 1 Teil, von der 4,2-Säure nur $^1/_{10}$ Tl. Die 4,3-Säure ist unl. in A. und Ä., ll. in NH_3 oder Alkalien; sie reduziert ammoniakalische Silberlsg. schon in der Kälte, gibt in neutraler, verd. Lsg. mit $FeCl_3$ eine bräunlich-violette Färbung. Energische Oxydation liefert hauptsächlich Chinon, Überschufs von Br das Bromanil. Beim Behandeln der Aminosäure mit PCl_5 und Zusatz von Anilin entsteht, wie bei den Isomeren, ein Anilid. — Neutrales K-Salz (durch Eintragen eines kleinen Überschusses von K_2CO_3 in eine h. Suspension der S.), Prismen; sll. in W., unl. in A.; wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt. — Saures K-Salz, rautenförmige

Kristalle, swl. in W., unl. in A.; wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. — Ba-Salz, bräunliche Prismen, sll. in W. und h. verd. A., unl. in k. A.; $FeCl_3$ färbt intensiv violett.

Versetzt man eine wss. Suspension der Aminosäure mit verd. H_2SO_4 u. diazotiert mit $NaNO_2$, so geht die S., durch schwaches Erwärmen unterstützt, allmählich in Lsg.; beim Erkalten scheidet sich *4-Diazophenol-3-sulfosäure* aus (siehe nebenstehende Formeln); farblose Tetraeder oder Prismen, Zers.-Punkt 188—190° unter starkem Aufblähen; zwl. in W., unl. in A. u. Ä.; alkal. Lsg. ist sehr unbeständig.

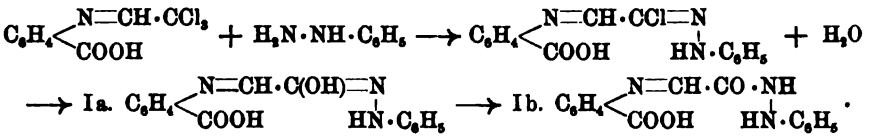


Diese Diazosulfosäure gibt mit $FeCl_3$ rotgelbe Färbung, reduziert nicht ammoniakalische Silberlsg. und wird durch Zinnchlorür und HCl, ebenso wie ihre Isomeren, schon in der Kälte unter lebhafter N-Entw. zur Aminosäure reduziert. Beim Erhitzen mit 25%ig. H_2SO_4 auf 180° im Druckrohr bildet sich Hydrochinon, mit alkal. β-Naphtol, einer alkal. Lsg. von β-naphtoldisulfosaurem Natrium (R-Salz) oder K-Säure entstehen Azofarbstoffe.

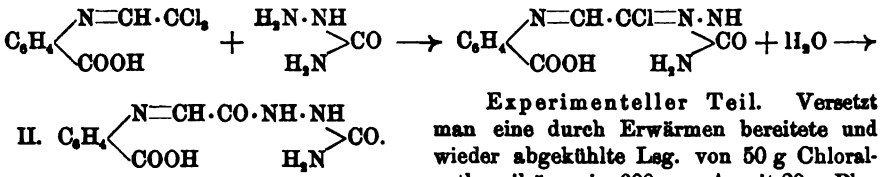
4-Aminophenol-3-sulfosäure geht bei der Behandlung mit verd. HNO_2 unter B. von HCN in p-Diazophenol-3-sulfosäure über und verhält sich somit analog wie die isomere 4-Aminophenol-2-sulfosäure (vgl. BENNEWITZ, l. c.). Bei Wiederholung des Vers. von BENNEWITZ konnten Vff. noch etwas Chinon isolieren. — 4,2- und 4,3-Säure werden in wss. Lsg. durch Brom zum größten Teil nicht verändert; nur geringe Mengen Chinonsulfosäure waren dabei entstanden. — Behandelt man 4-Aminophenol-2-sulfosäure, in verd. H_2SO_4 (1 : 5) suspendiert, mit der entsprechenden Menge Bleisuperoxyd unter Eiskühlung und Umschütteln, so entsteht eine reichliche Menge von *Chinonsulfosäure*, die teils sofort als wl. NH_4-Salz, teils aus den Mutterlaugen mit KCl als K-Salz erhalten wird. — Die isomere 4-Aminophenol-3-sulfosäure liefert unter denselben Bedingungen gleichfalls etwas Chinonsulfosäure, als Hauptprod. entsteht aber hierbei ein in W. mit violetter Farbe l. Prod., das nicht näher untersucht wurde. — *Chinonsulfosaures Ammonium*, goldglänzende Tafeln, aus W. oder verd. A. dunkler gefärbte Prismen, verkohlt zwischen 190 bis 195°; sll. in W. und h. verd. A., unl. in absol. A. und Ä. Die wss. oder verd. alkoh. Lsg. färbt sich beim Erhitzen schnell rot; $FeCl_3$-Lsg. bewirkt vorübergehend grünlich-schwarze Färbung, ammoniakalische Silberlsg. wird bereits in der Kälte reduziert. Beim Erhitzen auf Platinblech verpuffen sowohl NH_4-, als auch K-Salz unter starkem Aufblähen. — *Chinonsulfosaures Kalium*, bräunlichgelbe Blättchen oder charakteristisch gruppierte ziegelrote Prismen, Zers. bei ca. 235°; sll. in W., unl. in absol. A. u. Ä. Die wss. Lsg. färbt sich beim Erhitzen rötlichgelb, später dunkelrotbraun, NaOH bewirkt grünschwarze Färbung und Zers. $FeCl_3$-Lsg. färbt vorübergehend grünlichschwarz, ammoniakalische Silberlsg. wird schon in der Kälte reduziert, SO_2 reduziert zu hydrochinonsulfosaurem Kalium.

Versetzt man eine wss. Hydrochinonlsg. mit einer Lsg. des K- oder NH_4-Salzes der Chinonsulfosäure, so scheidet sich Chinhydron ab; mit Aminen reagierten die beiden Salze meist schon in der Kälte unter B. von in W. unl. Anilidoverbb. (vgl. das Original). — Verss., zur freien *Chinonsulfosäure* über das Ba-Salz zu gelangen, waren erfolglos, dagegen entsteht die S. bei der Oxydation von Hydrochinonsulfosäure mit Bleisuperoxyd; gelbliche, durchsichtige, in W. sll. Prismen, die mit Anilin sofort unter intensiv karmoisinroter Färbung reagieren. Diese in sehr geringer Ausbeute erhaltenen Kristalle sind offenbar die freie Sulfosäure des Chinons. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 334—46. 30/4. München. Chem.-techn. Lab. der Techn. Hochschule.) VOLLAND.

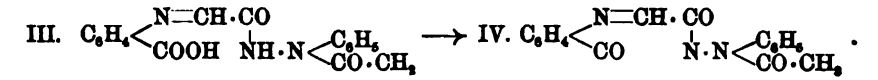
S. Gärtner, *Zur Kenntnis der Chloralaminverbindungen.* (1. Abhandlung.) Vf. berichtet eingehend über die Einw. von Phenylhydrazin und Semicarbazid auf Trichloräthylidenanthranilsäure (Chloralanthranilsäure) und behält sich das Studium analoger Rkk. mit KCN, NH_4-Salzen und Harnstoff vor. Die Rk. zwischen Phenylhydrazin und Chloralanthranilsäure in saurer Lsg. verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur unter HCl-Abspaltung nach folgender Gleichung:



Das Endprod. der Einw. ist eine chlorfreie S. $C_{15}H_{12}O_2N_2$ der Konstitution Ib. Für die Salze dieser S. ist die isomere Enolform Ia. nicht völlig ausgeschlossen, da starke Basen intensivere Gelbfärbung in Lsg. hervorrufen, als die S. allein es vermag. Die freie S. ist somit als Monophenylhydrazid der von BÖTTINGER (Arch. der Pharm. **233**. 203) beschriebenen Phenyliminoessigsäure-2-carbonsäure anzusehen. — Eine analog zusammengesetzte Verb. — das Semicarbazid der Phenyliminoessigsäure-2-carbonsäure erhält man aus Semicarbazid und Chloralanthranilsäure nach folgenden Formeln:



Experimenteller Teil. Versetzt man eine durch Erwärmen bereitete und wieder abgekühlte Lsg. von 50 g Chloralanthranilsäure in 600 ccm A. mit 20 g Phenylhydrazin, in 250 ccm H_2O und 150 ccm verd. H_2SO_4 gel., u. läßt unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen, so scheidet sich das *Monophenylhydrasid der Phenyliminoessigsäure-2-carbonsäure* (Ib.) aus; hellgelbe Prismen (aus A. durch Zusatz von h. W.), zuweilen auch gelbbraune Kristalle, F. 243° unter lebhafter Zers.; ll. in Aceton, h. A. und Eg., wl. in Ä., swl. in Chlf. und Bzl., fast unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 mit grünlichgelber, später dunkelrotbrauner Farbe. Sie löst sich ferner in der für 1 Äquivalent berechneten Menge Sodalsg. oder NaOH mit intensiv gelber Farbe. Mit überschüssigen Alkalien erfolgt nicht Verseifung zu der betreffenden zweibasischen S., sondern Ausscheidung eines sehr beständigen Alkalisalzes. Auch durch alkoh. KOH wird die S. nicht zerlegt; nur durch Kochen mit einem großen Überschuß wss. KOH tritt eine tiefer greifende Zers. ein. — K-Salz, $C_{15}H_{12}O_3N_3K$, gelbe Nadeln (aus A.), ll. in W. und A. — Ca-Salz, $(C_{15}H_{12}O_3N_3)_2Ca + 8^1/_2H_2O$, eigelbe Nadeln (aus h. W.). — Ba-Salz, $(C_{15}H_{12}O_3N_3)_2Ba$, gelbliche Warzen. — *Äthylester*, $C_{17}H_{17}O_3N_3$ (am besten aus dem Ag-Salz und Äthyljodid darzustellen), weiße Nadeln (aus wss. Aceton), gelbe Prismen (aus Bzl.), F. 140—141°; ll. in A., Ä. und Eg., swl. in PAe., unl. in W. — *Acetylverb.* (III.), weiße Nadeln (aus Eg.), F. 268°.



Durch Dest. der Acetylverb. im Vakuum erhält man das *Anhydrid* IV. (gelbliche Nadeln aus Eg.-W., F. 260—262°), das bei längerem Erhitzen, besonders bei gewöhnlichem Druck, in *Acetanilid* u. einen kohligen Rückstand zerfällt. Erwärmt man das Anhydrid mit verd. NaOH, so wird Phenyliminoessigsäure-2-carbonsäure regeneriert, indem Acetyl abgespalten und H_2O addiert wird. Gleichzeitig entsteht

noch eine in NaOH unl., neutrale Verb. (F. 170°, mit konz. H_2SO_4 smaragdgrüne Färbung), die sich erst aus der S. gebildet hat, da sie aus ihr allein durch Kochen mit NaOH auch erhalten wird.

Durch Oxydation mit verd. HNO_2 wird die Phenylhydrazidsäure in *p-Nitrosalicylsäure* (durch ihr Ag-Salz $C_7H_4O_5NAg$ charakterisiert), Oxalsäure, Spuren von Benzoesäure und ein nicht weiter untersuchtes Harz gespalten. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach alkal. Lsg. entsteht neben einer zweiten, nicht näher untersuchten S. die *Oxalylanthranilsäure*, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$; weiße Nadeln (aus h. W. mit 1 Mol. Kristallw.), F. 210° unter stürmischer Zers. (nach FRIEDLÄNDER u. OSTERMAIER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 332, F. 200°). Deren Ag-Salz, $C_9H_4O_5NAg_2$, weiß, kristallinisch, gegen Licht beständig. — Eine Reduktion der Phenylhydrazidsäure ist Vf. nicht gelungen.

Erhitzt man 27 g Chloralanthranilsäure und 11,7 g Semicarbazidchlorhydrat mit 150 ccm W., so erhält man das *Monosemicarbazid der Phenyliminoessigsäure-2-carbonsäure* (II.); feine Nadeln (aus h. Essigsäure), Zers. bei 278—280°; wl. in W., A. und den übrigen organischen Lösungsmitteln; l. in Ammoniumcarbonatlsg. — Ca-Salz, $(C_{10}H_9O_4N_4)_2Ca + 11H_2O$, lange Nadeln, die, mit W. gekocht, in ein wl. Salz übergehen. — Ba-Salz, $(C_{10}H_9O_4N_4)_2Ba + 9^1/_2H_2O$, Nadeln, leichter l. in W., als das Ca-Salz. (LIEBIGS Ann. **332**. 226—45. 31/3. Halle a. S. Chem. Inst. d. Univ.)

VOLLAND.

Fritz Ullmann, Gustav M. Meyer, Oskar Loewenthal und **Emilio Gilli**, *Über symmetrische Diphenylderivate.* Erhitzt man Jodbenzol mit Cu, so erhält man in sehr glatt verlaufender Rk. fast reines Diphenyl: $2C_6H_5J + 2Cu = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2CuJ$. Diese der FITTIGschen Methode weit überlegene und ohne Nebenrkk. verlaufende Synthese gelingt auch mit den verschiedenartigsten Substitutionsprodd. des Jodbenzols. Die Einwirkungstemperatur des Cu auf das Jodderivat liegt gewöhnlich bei 210—220°. Bei allen über 220° sd. Jodderivaten kann die Umsetzung durch kurzes Erhitzen der Komponenten in offenen Gefäßen vorgenommen werden, bei niedriger sd. Substanzen in Einschlußröhren. Vff. verwandten zu ihren Versuchen *Naturkupfer C* der Firma BERNH. ULLMANN & Cie. in Fürth. Ersatz des Cu durch Mg, Zn, Fe u. Ag erwies sich als nicht geeignet.

Experimenteller Teil. I. Kohlenwasserstoffe. Erhitzt man 20 g Jodbenzol und 20 g Cu 3 Stdn. lang im Einschmelzrohr auf 230° und zieht das Reaktionsprod. mit Ä. aus, so erhält man nach Abdest. des Ä. und einmaliger Kristallisation aus A. reines *Diphenyl*, $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ (Ausbeute 82%, nach FITTIGS Synthese nur 5%). — Werden gleiche Teile o-Jodtoluol (Kp_{736}. 207°, nach KEKULÉ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1007, Kp. 211°, nach EDINGER u. P. GOLDBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2878; C. **1900**. II. 1101, Kp. 202°) und Cu im Einschlußrohr während 3 Stdn. auf 230° erhitzt und das durch Ausziehen mit Ä. erhaltene rohe o-Ditolyl nochmals fraktioniert, so gewinnt man *2,2'-Dimethyldiphenyl*, $C_6H_4CH_3^2 \cdot CH_3^{2'}C_6H_4$ in geruchlosen Kristallen vom F. 17,8° u. $Kp_{737,6}$. 258°; (Ausbeute 63%) ll. in A., Ä. u. Bzl. (nach FITTIG, LIEBIGS Ann. **138**. 178, Kp. 272°, nach ZINKE u. LOUGUININE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 390 u. 514, Kp. 277—282°, nach P. JACOBSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2555; C. **95**. II. 1155, Kp. 245—260°). — Durch Erhitzen von m-Jodtoluol (Kp_{734}. 211°, nach BEILSTEIN und KUHLBERG, LIEBIGS Ann. **158**. 387, Kp. 204°) mit Cu-Pulver bis auf 240° läßt sich *3,3-Dimethyldiphenyl*, $C_6H_4CH_3^3$—$CH_3^{3'}C_6H_4$ isolieren, farbloses, mit A., Ä. und Bzl. mischbares Öl, Kp_{718}. 283°. — Fügt man zu geschmolzenem p-Jodtoluol (Kp_{733}. 213,5°) bei ca. 210° langsam Cu hinzu und steigert die Temperatur auf 260°, so erhält man durch Auskochen der kristallinischen Schmelze mit A. *4,4'-Dimethyldiphenyl*, $C_6H_4CH_3^4 \cdot CH_3^{4'}C_6H_4$; (Ausbeute 54%), Blättchen, F. 122°, Kp_{760}. 295°, ll. in Ä. u. Bzl., identisch mit dem von

ZINKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**. 396) u. WEILER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 113; C. **96**. I. 544) dargestellten KW-stoff.

Die von FITTIG (LIEBIGs Ann. **147**. 38), OLIVERI (Gaz. chim. ital. **12**. 158) und O. JACOBSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2112) erhaltenen *Dixylyle* waren nicht rein. Vff. haben durch Eintragen von Cu in auf 228—230° erhitztes 1-Jod-2,4-dimethylbenzol (Kp_{742}. 230°) u. Steigerung der Temperatur auf 260° aus dem Reaktionsprodd. *2,2'-4,4'-Tetramethyldiphenyl*, $C_6H_3(CH_3)_2^{2,4}(CH_3)_2^{2',4'}C_6H_3$, isolieren können (Ausbeute 86%); orthorhombische Kristalle (aus A.), F. 41°, Kp_{722}. 288°; ll. in Ä., Bzl. und w. A. — Diazotiert man eine Lsg. von 20 g p-Xylidin in 170 g 10%ig. H_2SO_4 bei 0° mit einer wss. Lsg. von 12 g $NaNO_2$, zers. die Diazoniumlsg. mit einer Lsg. von 42 g KJ und unterwirft das Reaktionsprod. der Wasserdampfdest., so resultiert *1-Jod-2,5-dimethylbenzol*, C_8H_9J; farblose Fl., Kp_{722}. 230°, D_{17}. 1,5988 (nach EDINGER u. GOLDBERG, l. c. Kp. 217°). Aus diesem Jodxylol erhielten Vff. in analoger Weise wie bei der isomeren Verb. mittels Cu *2,2'-5,5'-Tetramethyldiphenyl*, $C_6H_2(CH_3)_3^{2,4,5}(CH_3)_2^{2',5'}C_6H_2$: farblose Kristalle, F. 50°, Kp_{722}. 284°, ll. in Ä. u. Bzl. — Erhitzt man 1-Jod-2,4,5-trimethylbenzol mit der gleichen Menge Cu auf 230° und führt die Rk. bei 250° zu Ende, so erhält man durch Extrahieren mit Ä. u. darauffolgende Dest. *2,2'-4,4'-5,5'-Hexamethyldiphenyl*, $C_6H_2(CH_3)_3^{2,4,5}(CH_3)_3^{2',4',5'}C_6H_2$ (Ausbeute 50%; glänzende Blättchen, F. 52°, Kp_{722}. 320°; ll. in Bzl., wl. in A. — Während es nach JANNASCH und WEILER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2523; **33**. 334; C. **94**. II. 744; **1900** I. 537) durch FITTIGsche Synthese nicht gelang, *Dimesidin* darzustellen, haben Vff. durch Erhitzen von Jod-2,4,6-trimethylbenzol mit Cu auf 260—270° dieses *2,2'-4,4'-6,6'-Hexamethyldiphenyl*, $C_6H_2(CH_3)_3^{2,4,6}(CH_3)_3^{2',4',6'}C_6H_2$, erhalten (Ausbeute nur 12,5%); farblose, durchsichtige, monokline Kristalle, F. 100,5°, Kp_{725}. 296°; ll. in Ä. u. Bzl., wl. in A.

In 67,5% Ausbeute erhält man *2,2'-Dinaphtyl*, $C_{20}H_{14}$ (F. 287°) durch Erhitzen eines Gemenges von 7,5 g β-Jodnaphtalin u. Cu auf 230°, später auf 260°. Es ist mit dem nach anderen Methoden (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 804; J. Chem. Soc. London **65**. 879) gewonnenen Produkt völlig identisch. — Das aus 4-Nitrodiphenyl gewonnene *4-Joddiphenyl* (farblose Kristalle aus A., F. 111°, ll. in Bzl., Eg. u. Ä., wl. in k. A.), gibt beim Erhitzen mit der gleichen Menge Cu auf 250 bis 270° und Auskochen der gepulverten Schmelze mit Bzl. das bereits früher (cf. SCHULTZ, LIEBIGs Ann. **203**. 134; NOYES u. ELLIS, Amer. Chem. J. **17**. 621; C. **95**. II. 929) auf andere Weise erhaltene *4,4'-Diphenyldiphenyl*, $C_{24}H_{18}$ (82,5% Ausbeute); glänzende Blättchen, F. 320°; wl. in h. Bzl., unl. in A., Ä. u. Lg., ll. in sd. Anilin und Nitrobenzol. Die in der Literatur angegebenen Farbenrkk. dieses „*Benzerythrens*" mit H_2SO_4 sind auf unreinen KW-stoff zurückzuführen.

II. Halogenderivate. Cu wirkt auf halogenierte Jodbenzolderivate derart ein, daſs unter ausschlieſslicher Elimination von Jod die beiden Kerne unter B. der s. halogenierten Diphenyle sich vereinigen. Die Kondensation des m-Chlorjodbenzols mit Cu findet durch Erhitzen gleicher Mengen der Komponenten auf 250° statt. Das so gewonnene *3,3'-Dichlordiphenyl*, $C_6H_4Cl^3$—$Cl^{3'}C_6H_4$, bildet farblose, durchsichtige Kristalle, F 23°, Kp. 322—324°; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. (Ausbeute 67%). — Die Umsetzung von p-Chlorjodbenzol mit Cu, die bei 200° beginnt und bei 250° zu Ende ist, liefert das bereits aus Benzidin (Jahresbericht **1866**. 463) dargestellte *4,4-Dichlordiphenyl*, $C_{12}H_8Cl_2$ (Ausbeute 82%); F. 148°, Kp. 315°. — 15 g Dichloranilin, in einem Gemisch von 75 ccm konz. H_2SO_4 u. 15 ccm H_2O gelöst und mit einer Lsg. von 10 g NaOH in 75 ccm vorstehender H_2SO_4 unter Eiskühlung diazotiert, gibt mit einer Lsg. von 20 g KJ in 40 ccm H_2O unter kräftiger N-Entw. *2,4-Dichlor-1-jodbenzol*. Diese Verbindung (Kp. 262—263°) liefert beim Erhitzen mit der gleichen Menge Cu auf 200°, später auf 270° das *2,2'-4,4'-Tetrachlordiphenyl*, $C_6H_3(Cl_2)^{2,4}(Cl_2)^{2',4'}C_6H_3$ (Ausbeute 53%);

farblose Kristalle (aus Bzl.-Lg.), F. 83°; ll. in A. und w. Bzl., wl. in Lg. — Durch Einw. von Cu auf 2,4,6-Trichlor-1-jodbenzol (F. 55°, Kp_{758}. 297°) bei 220—230° und Ausziehen der Reaktionsmasse mit sd. A. erhielten Vff. *2,2'-4,4'-6,6'-Hexachlordiphenyl*, $C_6H_2(Cl_2)^{2,4,6}(Cl_2)^{2',4',6'}C_6H_2$ (Ausbeute 52,5%), weifse quadratische Kristalle, F. 112,5°; ll. in Bzl. und w. Eg., wl. in sd. A., unl. in Lg.

Die Umsetzung der Bromjodbenzole mit Cu verläuft nicht glatt. Aus m-Bromjodbenzol resultierte *3,3'-Dibromdiphenyl*, $C_{12}H_8Br_2$, (F. 53°) in sehr geringer Ausbeute.

III. Sulfosäurederivate. Während weder p-Jodbenzolsulfonsäure selbst, noch deren Ca-Salz, Amid u. Anilid mit Cu in gewünschter Weise reagieren, fanden Vff., dafs, wenn man im Jodbenzolsulfosäureanilid das offenbar durch Cu leicht angreifbare, mit N verbundene H-Atom durch die Methylgruppe ersetzt, man eine Verb. erhält, die in normaler Weise durch Cu in das entsprechende Diphenylderivat verwandelt wird. Zur Alkylierung des *p-Jodbenzolsulfosäureanilids*, $C_{12}H_{10}O_2NSJ$ (weifse Blättchen, F. 143°; ll. in w. A., Ä. und Bzl., unl. in Lg. und W.), wurde Dimethylsulfat verwendet (vgl. LIEBIGs Ann. **327**. 110; C. **1903**. I. 1213). Das so erhaltene *p-Jodbenzolsulfosäuremethylanilid* (glänzende Blättchen, F. 110°, ll. in A., Bzl. und Eg., wl. in Lg.) gibt beim Erhitzen mit Cu bei 210—240° *4,4'-Diphenyldisulfosäuredimethylanilid*, $C_6H_5\cdot(CH_3)N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$; graue Blättchen, F. 187°; ll. in w. A. und Bzl., swl. in Ä. und Lg.

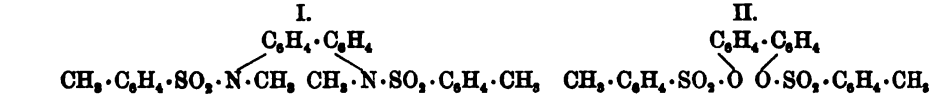
IV. Nitroderivate. Vff. erwähnen die bereits von ULLMANN und BIELECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2174; C. **1901**. II. 478) aufgefundenen Gesetzmäfsigkeiten. Die Reaktionsfähigkeit ist hier ausschliefslich nur auf die labilen Halogenatome beschränkt; Substanzen mit beweglicher Nitrogruppe reagieren nicht mit Cu.

V. Aminoderivate. Versa., m- u. p-Jodanilin, p-Jodacetanilid, sowie p-Joddimethylanilin mittels Cu zu amidierten Diphenylverbb. zu kondensieren, verliefen negativ. Erst als die beiden angreifbaren N-Atome der Aminogruppe durch einen Alphylsulfonrest und eine Alkylgruppe ersetzt wurden, erhielten Vff. ein mit Cu reagierendes Jodanilinderivat. Verwandelt man m-Jodanilin mit 2 Mol. 10%ig. NaOH und 1 Molekül p-Toluolsulfosäurechlorid in *p-Toluolsulfosäurejodanilid*, $C_{13}H_{12}O_2NSJ$ (farblose Kristalle aus A.; F. 128°; wl. in Bzl., unl. in Ä. und Lg.), und alkyliert dieses mit Dimethylsulfat in alkal. Lag. zu *p-Toluolsulfosäure-3-jodmethylanilid*, $C_{14}H_{14}O_2NSJ$ (farblose Nadeln aus A., F. 81°), so erhält man durch Erhitzen des letzteren mit Cu auf 212—230° *Di-(p-toluolsulfosäure-3,3'-methylamino)-diphenyl* (I.); weifse, glänzende Kristalle, l. in sd. A. und Bzl., unl. in Ä. und Lg., in verd. Säuren und Alkalien.

VI. Phenolderivate. Während freie Jodphenole nicht glatt mit Cu reagieren, lassen sich die an Stelle des Phenolwasserstoffatoms durch Methyl-, Äthylgruppen etc. substituierten Derivate leicht in die entsprechenden Diphenyle überführen. Erhitzt man o-Jodanisol mit der gleichen Menge Cu auf 210—260°, so entsteht das bereits von TEICHMANN (Inaug.-Diss. Bern 1894) JANNASCH und E. KÖLITZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1745; C. **98**. II. 346) und neuerdings von O. DIELS und BIBERGEIL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 305; C. **1902**. I. 586) dargestellte *2,2'-Dimethoxydiphenyl*, $C_{14}H_{14}O_2$ (Ausbeute 88%); glänzende Kristalle, F. 154°; ll. in sd. A. und Bzl., wl. in Ä. und Lg.; gibt beim Erhitzen mit wenig A. und rauchender HCl Diphenylenoxyd. — Der aus o-Nitrophenol u. p-Toluolsulfosäurechlorid gewonnene o-Nitrophenylester der p-Toluolsulfosäure (F. 81°, vergl. BAMBERGER und RISSING, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 228; C. **1901**. I. 624) wurde durch Reduktion mittels Stannochlorid und HCl in den o-Aminophenylester verwandelt, der durch Diazotierung u. Einw. von KJ den *p-Toluolsulfosäureester des o-Jodphenols*, $C_{13}H_{11}O_3SJ$, lieferte; gelbliche Tafeln, F. 73°; l. in A., Ä. u. Bzl., wl. in k. Lg. Durch Einw. von Cu auf dieses Jodderivat bei 260° u. Auskochen der Schmelze mit A. erhält man den

p-Toluolsulfosäureester des 2,2'-Dioxydiphenyls (II.); farblose Nadeln, F. 171°; sll. in Bzl., l. in sd. Eg. und A., unl. in W. und Lg.

I. II.



Vff. beschreiben ferner eine Darst. des Benzoesäureesters des 3,3'-Dioxydiphenyls analog der Darst. des o-Jodphenoltoluolsulfosäureesters. Da die hierbei erzielten Ausbeuten nur sehr gering waren, sei bezüglich der Einzelheiten des Verf. auf das Original verwiesen. Vff. haben hierauf die Methode NOELTINGs und STRICKERs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 3020) zur Darst. des m-Jodphenols abgeändert, letzteres in den *Benzoesäureester des m-Jodphenols* verwandelt (schwach gefärbte Kristalle, F. 70°, l. in A., Bzl. und Eg., wl. in sd. Lg.) und diesen Jodphenylester mit Cu auf 215—260° erhitzt. Der so erhaltene *Benzoesäureester des 3,3'-Dioxydiphenyls*, $C_{26}H_{18}O_4$, wird der erkalteten Schmelze mit sd. Bzl. entzogen; weiße Nadeln (aus Bzl.-Lg.), F. 92°; ll. in warmem Alkohol und Bzl., swl. in Lg., unl. in Wasser. — Die Umsetzung von p-Jodanisol mit der gleichen Menge Cu erfolgt bei ca. 230 bis 240°; das gebildete *4,4'-Dimethoxydiphenyl*, $CH_3O \cdot C_6H_4—C_6H_4 \cdot OCH_3$, wird der kristallinischen Schmelze durch sd. Bzl. entzogen (Ausbeute 85%); farbl. Kristalle (aus Bzl.), F. 173°; ll. in sd. Bzl. und Eg., wl. in A. und Ä., unl. in Lg. und W.; ist identisch mit der von GILLMEISTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2849; C. **98**. II. 126) erhaltenen Verb. — Aus p-Jodphenetol entsteht in analoger Weise das bereits von HIRSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 336; C. **89**. I. 427) dargestellte *4,4'-Diäthoxydiphenyl*, $H_5C_2O \cdot C_6H_4—C_6H_4 \cdot OC_2H_5$; schneeweiße Blättchen, F. 176°; ll. in sd. Bzl. und Eg., unl. in A. — Führt man Nitrodimethoxyhydrochinon (vgl. MÜLHÄUSER, LIEBIGs Ann. **207**. 253) in Aminohydrochinondimethyläther über, diazotiert denselben und behandelt die Diazoniumlsg. mit KJ, so erhält man *2-Jodhydrochinondimethyläther*, $C_8H_9O_2J$; gelbe, allmählich sich dunkelgrün färbende Fl., Kp_{726}. 285°. Erhitzt man diese Verb. mit Cu auf 215—260° u. kocht die Schmelze mit A. aus, so resultiert *2,2'-5,5'-Tetramethoxydiphenyl*, $C_6H_3(OCH_3)_2^{2,5}—C_6H_3(OCH_3)_2^{2',5'}$; schwach gefärbte Kristalle (Ausbeute 93%), F. 104°; ll. in h. A., Bzl. u. Eg., swl. in Ä., unl. in Lg. und W. Beim Kochen mit 50% HBr und wenig Stannochlorid entsteht eine Verb., die mit dem von BARTH und SCHREDER (Monatshefte f. Chemie **5**. 600) dargestellten *Dihydrochinon* identisch zu sein scheint (farblose Blättchen, F. 237°).

VII. Carbonsäurederivate. Die drei isomeren Jodbenzoesäuren lassen sich in Form ihrer Ester leicht zu den entsprechenden Diphenylderivaten mittels Cu kondensieren. Erhitzt man 20 g Jodbenzoesäuremethylester (Kp_{726}. 277—278°) mit 15 g Cu auf 200° und steigert die Temperatur langsam auf 250—260°, zieht die Schmelze mit sd. Ä. aus u. entfernt unveränderten Ester durch fraktionierte Dest., so gewinnt man *2,2'-Diphenyldicarbonsäuredimethylester*, $C_{16}H_{14}O_4$ (F. 74,5°; Ausbeute 82%), der mit der von SCHULTZ (LIEBIGs Ann. **203**. 98) dargestellten Verb. identisch ist. — Die durch Diazotierung der m-Aminobenzoesäure und nachheriges Behandeln mit KJ erhaltene m-Jodbenzoesäure wurde in den *m-Jodbenzoesäuremethylester*, $C_8H_7O_2J$, verwandelt; farblose Nadeln, F. 50°, Kp_{739}. 276—277°; ll. in den üblichen Solvenzien, unl. in Lg. und W. Erhitzt man diesen Ester mit Cu auf 260° und kocht die Schmelze mit Methylalkohol aus, so ließ sich der bereits von BÜLOW und U. v. REDEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2576; C. **98**. II. 1207) dargestellte *3,3'-Diphenyldicarbonsäuredimethylester*, $C_{16}H_{14}O_4$, isolieren; farblose Blättchen, F. 104° (nach BÜLOW und v. REDEN 100—102°); ll. in A., Bzl. und Ä., swl. in Lg., unl. in W. Der vorstehende Ester gibt beim Kochen mit 70%ig. H_2SO_4 die *3,3'-Diphenyldicarbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_4$; fast weiße Kriställchen (aus Nitro-

benzol), F. 356—357° (nach P. GRIESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 983; C. **88**. 604 F. über 340°; nach BÜLOW und v. REDEN F. 339—341°); swl. in A. und Eg., unl. in Bzl. und Lg. Versa., diese S. in das dem Diphensäureanhydrid entsprechende Anhydrid zu verwandeln, mißlangen. — Die Umsetzung gleicher Teile Cu und p-Jodbenzoesäuremethylester erfolgt bei 220—260°. Der so gebildete *4,4'-Diphenyldicarbonsäuredimethylester*, $C_{16}H_{14}O_4$ (vgl. WEILER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1061; C. **99**. I. 1195) wird mittels sd. Chlf. oder Bzl. aus der Schmelze extrahiert; farblose Blättchen, F. 214°; ll. in w. Aceton, Chlf. und Bzl., swl. in sd. Methylalkohol und A.

VIII. Aldehydderivate. Diazotiert man Anhydroaminobenzaldehyd u. versetzt die erhaltene Diazoniumlsg. mit KJ, so entsteht der mit Wasserdämpfen schwer flüchtige *p-Jodbenzaldehyd*, F. 77°, Kp_{725}. 264,5° (vgl. HANTZSCH, Z. f. physik. Ch. **13**. 520; C. **94**. I. 1107). Das durch Zusatz von 2,5 g Anilin zu einer w. alkoh. Lsg. von 6 g Jodbenzaldehyd dargestellte *p-Jodbenzylidenanilin*, $C_{13}H_{10}NJ$ (weiße Blättchen aus A., F. 93°; ll. in w. A., Ä. und Bzl., unl. Lg. u. W.) gibt beim Erhitzen mit Cu auf 260° und Ausziehen der Schmelze mit sd. Bzl. *4,4'-Dibenylidenanilin*, $C_6H_5N{=}CH{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}CH{=}NC_6H_5$; farblose Blättchen (aus Bzl.-Lg.), F. 215°, ll. in w. A., Ä. u. Bzl., unl. in Lg. — Für die Darst. von *4,4'-Diphenyldialdehyd*, $HOC{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}COH$, löst man Dibenzylidenanilin in wenig sd. A., fügt etwas konz. HCl und dann H_2O bis zur beginnenden Trübung hinzu; weiße Kristallblättchen, F. 145°; ll. in w. A., Bzl., Ä. und Eg., unl. in W. und Lg. — *Hydrason*, $C_{26}H_{22}N_4$, gelbe Nadeln, F. 274° (aus Anilin); wl. in Bzl. und Eg., unl. in Ä. und Lg. — *Oxim*, $C_{14}H_{12}O_2N_2$, hellbraune Kristalle, F. 204°, l. in w. A. und Eg., swl. in Bzl. und Ä.

IX. Ketonderivate. Versetzt man 10 g Brombenzol mit 20 ccm absol. Ä. und 1,6 g Mg, verd. die so erhaltene äth. Lsg. des Bromphenylmagnesiums mit Ä., fügt 12,7 g p-Jodbenzaldehyd hinzu, kocht 1—2 Stdn. unter Rückfluß, zers. das Reaktionsprod. durch Eintragen in eiskalte, verd. H_2SO_4, entfernt die flüchtigen Bestandteile mittels Wasserdampf und schüttelt den harzigen Rückstand mit PAe., so resultiert *4-Jodbenshydrol*, $(JC_6H_4)HO{\cdot}CH(C_6H_5)$; farblose Nadeln (aus Lg.), F. 71°; ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, wl. in Lg., unl. in W. Durch 2-stünd. Kochen von 13 g 4-Jodbenzhydrol mit 100 ccm Eg. u. 20 g Na-Dichromat unter Rückfluß erhält man nach Zusatz von Wasser das zuerst von HOFFMANN (LIEBIGS Ann. **264**. 167) dargestellte *4-Jodbensophenon* (F. 102°). Verschmilzt man 7,8 g desselben mit 8 g Cu bei ca. 250° u. kocht das Kondensationsprod. mit Bzl. aus, so läßt sich *4,4'-Dibenzoyldiphenyl*, $C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_5$, gewinnen; farblose Blättchen, F. 218°; ll. in sd. Bzl., Eg. und A., wl. in Ä. und Lg.

X. Chinolinderivate. Erhitzt man gleiche Teile 6-Jodchinolin (F. 91°; nach CLAUS u. GRAU, J. f. pr. Chem. [2] **48**. 165, F. 88°) und Cu im H_2SO_4-Bade, so erfolgt bei ca. 220° sehr heftige Rk. unter Entw. von Dämpfen u. Steigerung der Temperatur auf 340°. Wird nun die gepulverte Schmelze mit A. nach Zusatz von wenig NaOH ausgekocht, so erhält man *6,6'-Dichinolyl*, $C_{10}H_6N{-}C_{10}H_6N$; schneeweiße Blättchen, F. 181°; ll. in Bzl. und A., unl. in Lg.

XI. Azoderivate. Erhitzt man das zuerst von NOELTING u. WERNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3255) dargestellte 4-Jodazobenzol mit Cu auf ca. 250° und kocht die rote Schmelze mit Bzl. aus, so läßt sich *4,4'-Diphenylazodiphenyl*, $C_6H_5{\cdot}N{=}N{\cdot}C_6H_4{\cdot}C_6H_4{\cdot}N{=}N{\cdot}C_6H_5$, isolieren; orangerote, glänzende Blättchen, F. 233,5°, ll. in h. Bzl. mit orangeroter Farbe, swl. in sd. A. und Ä. Dieses Diphenylderivat ist wohl identisch mit dem von E. BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 103; C. **96**. I. 486) dargestellten *Di-p-diphenylazodiphenyl* (F. 226°). (LIEBIGS Ann. **332**. 38—81. 31/3. [16/1.] Genf. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

Frédéric Reverdin und **Ernest Delétra**, *Chlornitro- und Nitroderivate des 4-Oxy-2',4'-dinitrodiphenylamins.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 635—41. 20/5. — C. **1904**. I. 1520.) VOLLAND.

Carl Renz und **Martin Hoffmann**, *Kondensationsreaktionen des Thallins und Cotarnins.* Vff. haben Tetrahydromethoxychinolin in Form seines schwefelsauren Salzes (Thallin) sowohl mit Aldehyden, als auch mit Phtalsäureanhydrid kondensiert. Während bei ersteren Kondensationen keine Resultate erzielt wurden, lieferte Phtalsäureanhydrid eine beständige und wohlcharakterisierte Verb. durch Vereinigung beider Körper unter H_2O-Austritt: $C_{10}H_{13}NO + C_6H_4(CO)_2O = C_{18}H_{15}NO_3 + H_2O$. Ob die Bindung an der im Benzolkern stehenden Methylgruppe stattgefunden hat oder ob zwei H-Atome des hydrierten Pyridinkerns mit dem O des Säureanhydrids ausgetreten sind, konnte bisher nicht ermittelt werden. — Vff. sehen sich ferner durch eine Mitteilung von LIEBERMANN und KROPF über Kondensationen des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 211; C. **1904**. I. 590) schon jetzt veranlaßt, die bisherigen Ergebnisse einer Unters. über B. von Kondensationsprodd. aus Cotarnin und Aldehyden bekanntzugeben.

I. Thallin und Phtalsäureanhydrid. Erhitzt man molekulare Mengen dieser 2 Verbb. längere Zeit auf 370° und kocht das glasartige, honiggelbe Reaktionsprod. mit A. mehrmals aus, so bleibt eine *Verbindung* $C_{18}H_{15}NO_3$ zurück; weiße, glänzende Kristalle (aus Eg.), F. 239°; l. in konz. H_2SO_4 und sd. Eg., etwas l. in konz. HCl und Bzl., unl. in verd. Säuren und Alkalien, in A., Ä., Chlf. und Lg. Die Analyse ergab stimmende Werte für $2C_{18}H_{15}NO_3 + C_2H_6O$. Wird dieser Körper längere Zeit mit konz. HNO_3 erhitzt und die Lsg. nach starkem Einengen mit etwas H_2O verdünnt, so wurden gelbliche, in verd. Säuren und Alkalien zll. Kristalle erhalten; F. 190°, unl. in Ä. u. Bzl. Es scheint, als ob hierbei keine Nitrierung, sondern lediglich Oxydation erfolgt ist.

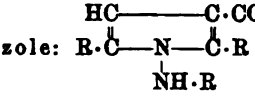
II. Cotarnin und Aldehyde. Kocht man ein alkoh. Gemisch molekularer Mengen Cotarnin und Vanillin mit etwas alkoh. KOH und säuert mit HCl an, so erhält man nach Abdunsten des A. die *Verbindung* $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl + H_2O$; goldglänzende Nadeln, F. 198°, zll. in W., wl. in HCl. Die gelbe Lsg. des Chlorhydrats gibt mit NH_3 eine tiefrote Färbung, die bald verschwindet. Ein Vers., die Base abzuscheiden, mißlang. Setzt man jedoch einem Gemisch von Cotarnin und Vanillin in wenig A. alkoh. KOH hinzu, so scheiden sich blaßgelbe Nadeln aus, die wahrscheinlich die noch nicht näher untersuchte Base darstellen. — Behandelt man Cotarnin und Protokatechualdehyd in analoger Weise mit alkoh. KOH, so scheidet sich aus der salzsauren Lsg. die *Verbindung* $C_{19}H_{19}NO_6 \cdot HCl + H_2O$ aus; goldglänzende Nadeln, F. 159—160°. Auch hier gelang es nicht, die Base, sowie das Au- oder Pt-Salz darzustellen, doch gibt diese Verb. mit NH_3 dieselbe charakteristische Rotfärbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1962—64. 28/5. [13/4.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) VOLLAND.

W. Borsche und **M. Spannagel**, *α,β-Diacylpropionsäureester und primäre Hydrazine.* Verss. über die Einw. von Hydrazin und primären Hydrazinen auf α,β-Diacylpropionsäureester, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot R) \cdot CO_2C_2H_5$, versprechen nach mehrfacher Richtung hin interessante Ergebnisse; es ist dabei mit folgenden Möglichkeiten zu rechnen:

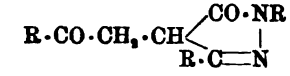
1. Die Ester reagieren als 1,4-Diketone. Es können dann entstehen: a) normale Hydrazone:

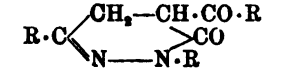
$$\begin{array}{lll} R \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2R & R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2R & R \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2R \\ \| \quad\quad | & | \quad\quad | & \| \quad\quad | \\ N \cdot NHR \; COR & R \cdot C : N \cdot NHR & RHN \cdot N \quad R \cdot C : N \cdot NHR \end{array};$$

b) Dihydropyridazine:

c) Aminopyrazole: 

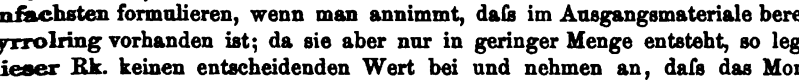
2. Die Ester reagieren als Ketonsäureester. Dann ist die B. von Pyrazolonen (I.) oder Pyridazinonen (II.) zu erwarten:

I. 

II. 

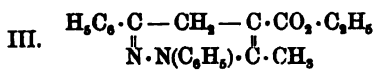
Eine nähere Unters. dieser Verhältnisse schien den Vff. sowohl für die Kenntnis der Bildungsbedingungen genannter heterocyklischer Körpertypen, sowie auch wegen der Eigenschaften der zu erwartenden Substanzen einiges Interesse zu besitzen, und sie haben daher die Einw. von primären Hydrazinen auf *Phenacylacetessigester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)CO_2C_2H_5$, *Acetonylacetessigester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)CO_2C_2H_5$, und *Phenacylbenzoylessigester*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, zu studieren begonnen.

Bringt man Phenacylacetessigester in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin zusammen, so tritt sehr bald Rk. ein, und es scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur das kristallinische *Monophenylhydrazon* des *Phenacylacetessigesters*, $C_{20}H_{22}O_3N_2$, weiße, verfilzte Nädelchen (aus sd. A.), F. 152°, ab. Das Phenylhydrazon ist eine ziemlich unbeständige Substanz, die sich selbst in reinem Zustande, namentlich am Licht rasch gelb färbt, unangenehmen Geruch annimmt u. sich allmählich in eine braune, öldurchtränkte M. verwandelt; es reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid und gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ keine Farbenrk. Bei längerem Erhitzen in alkoh. Lsg. verliert es 1 Mol. H_2O und geht unter Ringschließung in ein substituiertes Dihydropyridazin, den *2-Methyl-1,5-diphenyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-3-carbonsäureäthylester* (III.), farblose Kristalle, F. 114—116°, über; rascher u. vollständiger gelingt diese Umwandlung, wenn man das Hydrazon einige Zeit mit Acetanhydrid erwärmt oder über seinen F., 166—170°, erhitzt. Durch Verseifung dieses Äthylesters, aber auch durch Verseifung des Phenacylacetessigesterphenylhydrazons, gelangt man zur *2-Methyl-1,5-diphenyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-3-carbonsäure*, farblose Kriställchen (aus verd. A.), F. 185—186°; schmilzt man aber den cyklischen Ester mit KOH, so wird Anilin abgespalten, und es bildet sich, indem zugleich die CH_3-Gruppe zu Carboxyl oxydiert wird, eine Säure $C_{12}H_9O_4N$, weiße Nädelchen (aus verd. Methylalkohol), F. 250°, die höchst wahrscheinlich als *α_1-Phenylpyrrol-α,β-dicarbonsäure* (IV.) anzusehen ist. Die B. dieser S. ließe sich am einfachsten formulieren, wenn man annimmt, daß im Ausgangsmateriale bereits der Pyrrolring vorhanden ist; da sie aber nur in geringer Menge entsteht, so legen Vff. dieser Rk. keinen entscheidenden Wert bei und nehmen an, daß das Monophenylhydrazon des Phenacylacetessigesters nach einer der beiden Formeln:

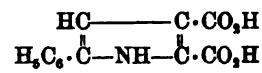


konstituiert ist, aus denen dann beim Schmelzen des Dihydropyridazin (III.) entsteht. Das aus Phenacylacetessigester und Carbaminsäurehydrazid entstehende cyklische Semicarbazon, der *2-Methyl-5-phenyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-1,3-dicarbonsäure-1-amid-3-äthylester* (V.), weiße, verfilzte Nädelchen (aus A.), F. 254,5°, zeigt nämlich, obwohl er ein völliges Analogon des cyklischen Phenylhydrazons ist, ein ganz anderes Verhalten. Ebensowenig wie das letztere läßt sich das Semicarbazon

in eine Acetylverb. überführen; wenn man es mit Alkalilauge erwärmt, wird nur die Carboxäthylgruppe verseift, die dabei entstehende S. $C_{13}H_{13}O_3N_3$, weifses Kristallmehl (aus sd. A.), F. 247—248° (Zers.), ist noch nicht genauer untersucht. Kocht man das Esteramid, $C_{15}H_{17}O_3N_3$, einige Minuten mit Anilin, so erhält man das *Methylphenyldihydropyridazindicarbonsäureäthylesteranilid*, farblose Kristalle (aus h., verd. A.), F. 192°. Das auch durch Kondensation von Phenacylacetessigester mit Phenylcarbaminsäurehydrazid gewonnen werden kann.

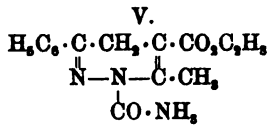


III. $H_5C_6\cdot C-CH_2-C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ / $N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot CH_3$

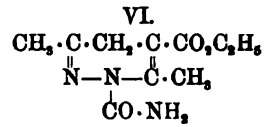


IV. $HC-C\cdot CO_2H$ / $H_5C_6\cdot C-NH-C\cdot CO_2H$

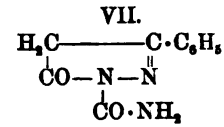
Acetonylacetessigester gibt mit Phenylhydrazin nur ein zähes Öl; mit Semicarbazid reagiert es wie der Phenacylacetessigester unter Austritt zweier Mol. H_2O. Das Kondensationsprod., farblose Kristalle (aus h. A.), F. 230°, dürfte demnach als *2,5-Dimethyl-$\Delta^{2,5}$-dihydropyridazin-1,3-dicarbonsäure-1-amid-3-äthylester* (VI.) zu bezeichnen sein.



V. $H_5C_6\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2C_2H_5$ / $N-N-C\cdot CH_3$ / $CO\cdot NH_3$



VI. $CH_3\cdot C\cdot CH_2\cdot C\cdot CO_2C_2H_5$ / $N-N-C\cdot CH_3$ / $CO\cdot NH_2$



VII. $H_2C-C\cdot C_6H_5$ / $CO-N-N$ / $CO\cdot NH_2$

Phenacylbenzoylessigester, F. 69—72° (PAHL 55—58°; Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1485) reagiert nur schwierig mit Phenylhydrazin und liefert dann ein Harz, aus dem sich bisher keine gut charakterisierte Verb. isolieren liefs. Mit Semicarbazid bildet er dagegen unter Austritt eines Mol. H_2O ein gut kristallisierendes normales *Monosemicarbazon*, $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)CO_2C_2H_5$, farblose Nädelchen (aus A.), F. 138—140°; ob sich dies durch geeignete Behandlung in ein Dihydropyridazin überführen läfst, ist noch nicht festgestellt worden.

Benzoylessigester liefert mit Semicarbazid glatt *3-Phenylpyrazolon-1-carbonsäureamid* (VII.), Kristalle (aus Methylalkohol), F. 184—185°. (LIEBIGS Ann. **331**. 298 bis 318. 13/3. [14/1.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Physiologische Chemie.

A. J. Patten u. **E. B. Hart**, *Die Natur der hauptsächlichsten Phosphorverbindung in der Weizenkleie.* Frühere Unterss. (HART und ANDREWS, Amer. Chem. J. **30**. 470; C. **1904**. I. 395) haben ergeben, dafs bei den gewöhnlichen Futtermitteln wechselnde Mengen des Gesamtgehaltes an organischem Phosphor in W. u. verd. HCl l. sind. So sind vom Gesamtphosphorgehalt (in Klammern) in W., bezw. verd. HCl l.: Hafer (0,355%) 50, bezw. 27%, Malzsprossen (0,677%) 81, bezw. 70%, Weizenkleie (1,22%) 86,5, bezw. 77,8%. Der Gehalt an Gesamtphosphor und wasserl. P-Verbb. ist demnach bei der Weizenkleie besonders hoch. Die Vermutung, dafs der l. P in Form von Nukleïnen oder Salzen der Nukleïnsäure zugegen sei, bestätigte sich nicht. Durch Best. des Gehaltes an l. N wurde ermittelt, dafs nicht mehr als 33% des P-Gehaltes auf solche Verbb. zurückgeführt werden können. Da HART u. ANDREWS (l. c.) nachgewiesen haben, dafs der Gehalt vegetabilischer Futtermittel an wasserl. anorganischen P-Verbb. nur sehr gering ist, müssen noch andere wasserl. organische P-Verbb. zugegen sein. Vff. haben versucht, diese zu isolieren. Durch Extraktion von Weizenkleie mit einem grofsen Volumen 0,2%iger HCl, Ausfällen des Filtrates mit A. und wiederholtes Auflösen des Nd. in verd. HCl und Ausfällen mit A. wurden aus 2 Pfund Weizenkleie 7,2 g

eines weifsen, amorphen, in W. ll. Pulvers erhalten, dessen Zus. einem Mg-Ca-K-Salze einer phospho-organ. S. entsprach. Aus dieser Verb. konnte eine *freie S.* von der Formel $C_2H_8P_2O_9$ erhalten werden, die wahrscheinlich identisch ist mit der S., die von POSTERNAK (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 439; C. **1903**. II. 796) aus den Samen verschiedener Pflanzen (Rottanne, Kürbis, Erbse, Linse, weifse und gelbe Lupine) isoliert worden ist u. von diesem als *Anhydrooxymethylendiphosphorsäure*, $(OH)_2OP\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot PO(OH)_2$, angesehen wird. Die freie S. bildet eine dicke, klare, gelblichbraune Fl., die in W. und A. in jedem Verhältnis l., in Ä., Bzl., Chlf., Eg. unl. ist. Sie schmeckt stark sauer und wird bei 110° braun, ohne sich zu zers. Die Alkalisalze sind in W. ll. Die wss. Lsg. der freien S. gibt mit $FeCl_3$ in überschüssigem Fällungsmittel l. Nd., mit $AgNO_3$, nur bei grofsem Überschufs des Reagenzes, im Fällungsmittel unl. Nd. Die Chloride von Mg, Ca, Ba, Sr bewirken in einer Lsg. der freien S. keine Fällung, wohl aber in Lsgg. der Alkalisalze. Mg-Salz, ll. in Eg., wl. in W. Ca-Salz, l. in Eg., wl. in W. Ba- u. Sr-Salz, wl. in Eg. und W. Die freie S. ist vierbasisch und bildet zwei Reihen von Salzen, normale und saure. Die normalen Salze reagieren gegen Phenolphtalein neutral, die sauren Salze gegen Methylorange ebenfalls neutral.

Die S. und deren Salze scheinen im Pflanzenreich sehr verbreitet zu sein. Vff. gedenken, durch weitere Unterss. den Einfluſs derselben auf den tierischen Stoffwechsel zu erforschen. (Amer. Chem. J. **31**. 564—72. Mai. N.-Y. Agricult. Exp. Station.) ALEXANDER.

Hermann Kunz-Krause, *Über das Vorkommen aliphatisch-alicyklischer Zwitterverbindungen im Pflanzenreich.* (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 385—86. — C. **1904**. I. 1653.) DÜSTERBEHN.

Hermann Kunz-Krause und **Paul Schelle**, *Über die Cyklogallipharsäure, eine neue, in den Galläpfeln vorkommende, cyklische Fettsäure.* (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 387—432. — C. **1904**. I. 1653.) DÜSTERBEHN.

A. Fernbach u. **J. Wolff**, *Untersuchungen über Stärkegerinnung.* Die B. von fester Stärke innerhalb der Pflanzenzellen beruht auf der Wirkung eines diastatischen Enzyms. Trifft diese Annahme zu, so muſs das Enzym in dem Stadium der Entw. der Pflanze aufzufinden sein, wo die Stärkebildung beginnt. Dies hat sich bestätigt. Im Getreidekorn, das noch grün war und Milchsaft enthielt, wurde ein Enzym angetroffen, die *Amylokoagulase*, welche l. Kartoffelstärke zur Gerinnung bringt. Sie findet sich in Begleitung mit Diastase und unterscheidet sich durch mancherlei Eigenschaften von letzterer. Die Amylokoagulase büſst ihr Koagulationsvermögen nach 5 Min. langem Erwärmen auf 63° ein, die Malzdiastase erst nach $^1/_4$stündigem Erhitzen bei 80°. Das koagulierende Vermögen nimmt mit Sinken der Temperatur zu, während die verflüssigende Kraft dadurch sich verringert. Die Koagulation verläuft am besten bei 8°, und wird nicht mehr bei 26° beobachtet. SS. oder Alkalien sind beiden Vorgängen hinderlich, dagegen unterstützen sehr geringe Sodamengen das Koagulationsvermögen. Vff. studieren noch die Natur der geronnenen Stärke. (Ann. Inst. Pasteur **18**. Nr. 3. März. Sep. d. Vff.) PROSKAUER.

Maurice Nicloux, *Über das Verseifungsvermögen der Ricinussamen.* Sämtliche Forscher, welche sich bis jetzt mit dieser Frage beschäftigt haben, schreiben die lipolytische Wirkung der Ricinussamen der Ggw. eines l. *Enzyms* zu, obgleich ein solches bisher nicht isoliert worden ist. Wie Vf. nunmehr gefunden hat, kommt die lipolytische Eigenschaft des Ricinussamens mit Ausschluſs aller anderen Bestandteile nur dem Cytoplasma zu. So läſst sich aus der Menge des verseiften Öles unter Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen der Gehalt der Samen an Cyto-

plasma mit genügender Genauigkeit bestimmen. Dieser Gehalt schwankt mit der Herkunft der Samen; er beträgt beim gewöhnlichen Ricinussamen (ganzer Samen) etwa 2—3%. Suspendiert man trockenes Cytoplasma (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1112; C. **1904**. I. 1655) in der 50-fachen Menge Baumwollsamenöl in Ggw. von 20 Tln. 6‰ig. Essigsäure, so werden bei 20° 80% des Öles in 30 Minuten verseift. Bei Verwendung von 500 Tln. Baumwollsamenöl wird das gleiche Resultat in 15 Stunden erzielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1175—77. [9/5.*].)
DÜSTERBEHN.

P. Petit, *Einwirkung der Wärme und der Acidität auf die Amylase.* Ein Malzaufguſs mit durch Natronlauge alkal. gemachtem W. gibt ein schwach alkal. reagierendes Filtrat, dessen verzuckernde und verflüssigende Wirkung durch Zusatz von sehr geringen Mengen S., Milchsäure z. B., verstärkt werden kann. Erfolgt der Zusatz der S. mit genügender Vorsicht, so beobachtet man bei einer gewissen Acidität der Fl. das Auftreten einer Trübung, die zuerst mit steigender Acidität zunimmt, um dann allmählich wieder zu verschwinden. Der erwähnte, mit schwach angesäuertem W. gewaschene und im Vakuum getrocknete Nd. ist stark braun gefärbt und einmal trocken, in Alkalien und verd. SS. nur noch teilweise l. Diese filtrierten Lsgg. geben die Rk. von SCHÖNBEIN und verflüssigen und verzuckern Stärkekleister. Bewirkt man die Lsg. z. B. mit $^1/_{50}$-n. Natronlauge in Ggw. von etwas Phenolphtaleïn, so beobachtet man, daſs die anfängliche rote Färbung rasch verschwindet und neue Mengen von Natronlauge in dem Maſse zugesetzt werden müssen, wie die Substanz sich löst, gerade als ob das NaOH die Amylase aus einer unl. Milchsäureverb. verdrängen würde. Andererseits werden die alkal. Malzaufgüsse durch Bakterienentw. allmählich sauer.

Erhitzt man 20 ccm eines mit alkal. W. bereiteten Malzaufgusses 10 Minuten lang auf sd. Wasserbade, so tritt eine Trübung nicht ein. In dem Maſse, wie die Acidität zunimmt, verstärkt sich jedoch die Trübung, bis die Acidität stark genug ist, um, wie beim Aufguſs mit reinem W., eine Koagulation hervorzurufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1231—33. [16/5.*].) DÜSTERBEHN.

Eug. Charabot u. G. Laloue, *Untersuchungen über den Mechanismus der Cirkulation der Riechstoffe bei der Pflanze.* Die an den Stengeln und Blättern von Citrus bigaradia ausgeführte Unters. hatte folgendes Ergebnis. Ein Teil des äth. Öles wird durch die in der Pflanze zirkulierenden Fll. gel. Die chemischen Umwandlungen, denen die Riechstoffe unterliegen, sind derart, daſs das im Stengel enthaltene Öl weniger l. wird, als das im Blatt enthaltene, und zwar nimmt dieser anfangs geringe Löslichkeitsunterschied mit fortschreitender Vegetation zu. Da der osmotische Druck im Stengel ständig abnimmt, wandert eine gewisse Menge Öl aus dem Blatt in den Stengel, u. die in den Stengel gelangten löslicheren Substanzen verdrängen einen Teil der weniger l. Substanzen aus ihrer Lsg., wenn dieselbe gesättigt ist. Man kann also annehmen, daſs ein Teil der Riechstoffe aus dem Blatt in den Stengel wandert, d. h. von dem Punkt, wo diese Verbb. sich am lebhaftesten bilden, nach einem Punkt, wo ihre Löslichkeit abnimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1229—31. [16/5.*].) DÜSTERBEHN.

S. Kostytschew, *Über Atmungsenzyme der Schimmelpilze.* Um die mannigfachen Widersprüche über die Identität zwischen anaerober Atmung und Gärung aufzuklären, hat Vf. eine Reihe von Verss. angestellt, deren wichtigste Resultate im folgenden zusammengefaſst sind: 1. Absorbierung von O, sowie CO_2-Ausscheidung bei dem Atmungsprozeſs sind, wenigstens zum Teil, durch die Tätigkeit spezifischer *Enzyme* bewirkt. 2. Die CO_2-Ausscheidung bei O-Abschluſs erfolgt mittels eines Enzyms, das mit BUCHNERs *Zymase* nicht identisch ist. 3. Die Anschauung

Stoklasas und Czernys (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 622; C. **1903**. II. 725) bezüglich B. von Zymase bei aeroben Organismen ist nicht ganz richtig. 4. Obgleich das Enzym der *„anaeroben" Atmung* sich auch bei solchen Objekten vorfindet, die beständig unter vorzüglichen Aerationsbedingungen gelebt haben, darf man nicht annehmen, daſs „anaerobe" Atmung das Anfangsstadium der normalen Atmung vorstellt, denn: 5. durch entsprechende Behandlung des Acetonpräparats (Trocknen bei 100°) gelingt es, dasselbe bei O-Abschluſs unwirksam zu machen; bei O-Zutritt wird dagegen die Tätigkeit derartiger Präparate nicht eingestellt. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **22**. 207—15. 26/5. [26/3.] St. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Inst. der Univ.) Volland.

N. A. Maximow, *Zur Frage über die Atmung.* Die Resultate der vom Vf. ausgeführten Verss. lassen sich kurz in folgende Sätze zusammenfassen: 1. Der aus dem Mycel von *Aspergillus niger* ausgepreſste Saft zeigt beim Stehen einen der Atmung analogen Gaswechsel. 2. Dieser Gaswechsel ist das Resultat der Tätigkeit im Saft enthaltener Enzyme. 3. Die CO_2-Ausscheidung u. die O-Aufnahme werden durch zwei voneinander unabhängigen Enzymen hervorgerufen, von denen das erste der *Zymase* analog ist, das zweite aber zur Gruppe der *Oxydasen* gehört und sich durch eine bedeutend gröſsere Widerstandsfähigkeit auszeichnet als das erstere. 4. Das die CO_2 abspaltende Enzym arbeitet, wie auch die Zymase, gleich energisch an der Luft und im Wasserstoff. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **22**. 225—35. 26/5. [18/4.] St. Petersburg. Botan. Lab. der Univ.) Volland.

A. Borzì, *Produktion von Indol und Bestäubung (impollinasione) von Visnea Mocanera L.* Diese vom Vf. näher in ihrem Habitus beschriebene Pflanze strömt tags und nachts aus den Blüten einen höchst intensiven, unangenehmen, fäulnisartigen Geruch aus. Ttrotz dessen werden die Blüten eifrig von Insekten, insbesondere den Fleischfliegen, wie z. B. von Sarcophaga carnaria — beobachtet wurden auch Wespen, wie z. B. Polistes gallica — aufgesucht. Die Annahme des Vfs., daſs es sich bei dieser starken Geruchsemanation um einen *indolartigen* Körper, vielleicht Skatol (?), handelt, bestätigte sich. Denn beim Erhitzen von Blüten von Visnea mit Oxalsäurelsg. auf etwa 100° nimmt die anfangs braunrote Färbung allmählich eine fast karminrote Färbung an, wie Indole nach Angeli beim Erhitzen mit Oxalsäure oder Eg zu geben pflegen. Auch der alkoh. Extrakt der Pflanzenteile zeigte die Rk. mit Oxalsäure, sowie die bekannte Rk. mit Fichtenspan. Die Rk. mit Oxalsäure lieſs sich auch mit Schnitten aus Parenchymzellen u. Mkr. erhalten, ferner zeigt auch nach Angeli das Destillat von Visnea Mocanera mit Wasserdämpfen deutlich die Rkk. von Indol. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 372—75. 24/4. [10/4.*].) Roth-Breslau.

K. Aso, *Vermag Bromkalium eine Reizwirkung auf Pflanzen auszuüben?* Bei Topfverss. hat sich eine deutliche Reizwirkung des KBr auf Bohnen und Reis gezeigt, wenn dem Boden auf 1 kg 10 mg KBr zugefügt wurden. Die Wirkung wurde bei Verstärkung der Gabe schwächer. Bei Pilzkulturen (Aspergillus Oryzae) lieſs sich in Nährlsgg., die 0,001—0,1% KBr enthielten, eine das Wachstum anregende Wirkung des Salzes nicht beobachten. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 139—42. Sep. v. Vf.) Mach.

K. Aso, *Vermögen Thorium- und Ceriumsalze eine Reizwirkung auf phanerogame Pflanzen auszuüben?* Eine Beigabe von 10, bezw. 100 mg Thoriumnitrat auf 1 kg Boden erzeugte bei Topfverss. keine besonders ins Auge fallenden Unterschiede; bei Panicum frumentaceum läſst sich eine schwache Reizwirkung annehmen, bei

Buchweizen war dagegen keine Wirkung zu bemerken. Bei Ceriumsulfat, in Mengen von 10, bezw. 50 mg auf 1 kg Boden angewendet, waren die Unterschiede noch geringer; eine Reizwirkung des Ceriums ist daher kaum wahrscheinlich. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 143—46. Sep. v. Vf.) MACH.

K. Aso u. S. Suzuki, *Über die Reizwirkung von Jod- und Fluorverbindungen auf landwirtschaftliche Kulturpflanzen.* Bei einem im Anschluſs an frühere Unterss. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **5**. 187. 199 und 473; C. **1902**. II. 1334 und **1903**. II. 585) unternommenen Feldverss. haben Vff. bei Hochlandreis eine deutliche Steigerung der Samenerzeugung beobachtet, wenn auf 1 ha 80 g NaF, bezw. 25 g KJ gegeben wurde, während bei Anwendung der zehnfachen Gabe der Ertrag keine wesentlichen Unterschiede gegenüber dem der Kontrollparzelle aufwies. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 159—60. Sep. v. Vf.) MACH.

Paul Becquerel, *Widerstandsfähigkeit gewisser Samen gegen absoluten Alkohol.* Bei einer Wiederholung der Verss. GIGLIOLIS (Nature 3/10. 1895) stellte Vf. folgendes fest. Die feuchte Samenhülle, welche eine Osmose ermöglicht, ist für absoluten A. durchlässig, während die bis zu einem gewissen Grade getrocknete Samenschale, bei der eine Osmose nicht mehr möglich ist, für diese wasserfreie Fl. gänzlich undurchlässig ist. Daher sind bei einem derartigen Zustande der Samen, wo die Samenschale einen völlig luftdichten Abschluſs bildet, alle wasserfreien Gifte, $HgCl_2$ und andere toxische Substanzen, welche dem absoluten A. zugesetzt werden können, ohne Einfluſs auf das Keimvermögen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1179—81. [9/5.*].) DÜSTERBEHN.

Jean Becquerel, *Wirkung der Anästhetica auf die Quellen von n-Strahlen.* Veranlaſst durch die Mitteilung MEYERS, daſs Pflanzen unter der Einw. von Chlf. die Fähigkeit zur Aussendung von n-Strahlen verlieren, hat Vf. den Einfluſs des Chlf. und anderer anästhetischer Mittel auf verschiedene Quellen von n-Strahlen (z. B. belichteter Sand) untersucht. Chlf. selbst sendet keine n- oder n_1-Strahlen aus; seine Dämpfe bewirken beim Auftreffen auf Quellen von n-Strahlen nach einer kurzen Periode der Steigerung eine allmähliche Abnahme der Intensität der n-Strahlen bis zum völligen Verschwinden. Nach Entfernung der Chlf.-Dämpfe durch einen Luftstrom machen sich die n-Strahlen wieder bemerkbar. Ä. u. Stickoxydul haben ähnliche Wirkung wie Chlf., aber schwächer. Wenn, was Vf. für möglich hält, die Einw. der Anästhetica einzig in der Beeinflussung der n-Strahlen besteht, müssen diese Strahlen eine ursprüngliche Betätigung der Lebenskraft sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1159—61. [9/5.*].) MITTASCH.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gust. Hesse, *Beiträge zur Herstellung von Nährböden und zur Bakterienzüchtung.* Um gleichmäſsige bakteriologische Ergebnisse zu erzielen, muſs man besonders berücksichtigen: die Zus. der Nährböden, die Art und Weise ihrer Sterilisierung, die Menge und Art des Alkalizusatzes (kaustisches oder kohlensaures Alkali), die Art der Anlegung der Platten, den Züchtungsort, die Züchtungstemperatur und -dauer und die Zählmethode (Auge, Lupe, Mikroskop). Man soll bei der Sterilisation der Nährböden nur Glas verwenden, das kein Alkali abgibt. Die Feststellung der Rk. der Nährböden geschieht am besten durch Rücktitrieren unter Hilfe von Phenolphtaleïn, da hierfür Lakmuslsg. als Indikator dem letzteren bei weitem nachsteht. Bei Darst. der Nährböden gehe man vom „Phenolphtaleïn-

neutralpunkte" aus. Die Nährböden bringe man erst nach Sterilisation und Abkühlung auf 40° mittels steriler $^1/_{10}$-n. Lagg. auf die gewünschte Rk. Zu diesem Zwecke sterilisiert man abgemessene Mengen Nährboden in Reagiergläschen und fügt, wenn man neutrale Nährboden vor sich hat, die bei der Sterilisation ihre Rk. nicht ändern (Nährstoff-Heyden-Agar), jedem Röhrchen eine bestimmte Menge steriler $^1/_{10}$-n. Alkalilsg. oder S. zu. Bei von Natur aus sauren Nährböden bestimmt man an dem Inhalt eines oder zweier Röhrchen den Neutralitätspunkt, um den übrigen entweder sofort oder vor jedem Vers. den für den einzelnen Fall gewünschten, bezw. optimalen Alkaligehalt zu verleihen. In vielen Fällen, besonders bei Bakteriengemischen, empfiehlt es sich stets, eine Serie von je 3 Reagensgläsern bereit zu halten, die 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 1,5, 2,0 ccm $^1/_{10}$-n. Alkalilsg. in 20, bezw. 10 ccm Nährboden enthalten. (Z. f. Hyg. **46**. 1—22. Dresden. Bakt. Inst. im anorg. chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) PROSKAUER.

W. Omelianski, *Die histologischen und chemischen Veränderungen der Leinstengel unter Einwirkung der Mikroben der Pektin- und Zellulosegärung.* In Fortsetzung seiner Vers. über die Zellulosegärung (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 8. 193. 289. 321; **11**. 369; C. **1902**. I. 732. 944. 1068; **1904**. I. 825) untersuchte Vf. auch die Frage nach der Vers. der Zellulose in Geweben, wo sie gegen die Einw. der Mikroben durch die umgebenden histologischen Elemente geschützt ist. Derartige Unterss. sind aber schon deshalb von Wert, weil diese Zersetzungsbedingungen sich den bei der natürlichen Zerstörung des Pflanzenskelettes zu beobachtenden einigermaßen nähern. Der Leinstengel wurde deshalb gewählt, weil in ihm, wie überhaupt bei allen Textilpflanzen, die Zellulosefasern in bestimmten Gewebsbezirken lokalisiert sind, wodurch vergleichend histologische Unterss. über das Verhalten desselben bedeutend erleichtert werden. Außerdem sollte auch noch die Pektingärung oder der Prozeß der Leinröste von demselben Gesichtspunkte aus untersucht werden. Es dienten demzufolge zu den Unterss. sterilisierte Leinstengel, von denen die einen der Pektingärung mit den Mikroben der Flachsröste von FRIBES, andere mit den Methangärern der Zellulose geimpft und wieder andere ungeimpft in den — stets angewandten — Nährlösungen viele Wochen bei 35° gehalten wurden. Sowohl auf mikroskopischem, wie auf chemischem Wege ließ sich feststellen, daß die Erreger der Methangärung die Leinbündel stark angriffen, wogegen die FRIBESschen Mikroben der Flachsröste dies fast nicht taten, sofern der Vers. nicht zu lange dauerte. Bei der Pektingärung betrugen die durch dieselbe bewirkten Verluste an Substanz 5,6%, bei der Zellulosegärung 22,3%. Bei der Gärung werden die Pektinsubstanzen angegriffen, nicht die Zellulose und das Xylan. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 33—42. Lab. von Prof. WINOGRADSKY im Kais. Inst. f. exper. Med. Petersburg.) PROSKAUER.

A. Harden und **William John. Young**, *Gärversuche mit Preßsaft aus obergäriger Hefe.* Die Vers. haben den Zweck, die Wirkung des aus obergäriger Hefe erhaltenen Preßsaftes mit dem aus untergäriger Hefe zu vergleichen (vgl. MACFADYEN, MORRIS u. ROWLAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2764; C. **1900**. II. 1028). Zur Darst. des Preßsaftes aus obergäriger Hefe wurde aus der Brauerei bezogene Hefe abgesaugt, auf der Filterpresse gut mit verd. NaCl-Lsg. gewaschen u. unter einer hydraulischen Presse trocken gepreßt. Die trockne M. wurde dann nach dem Vermischen mit dem gleichen Gewicht an reinem weißen Sand in dem ROWLANDschen Desintegrator zerrieben und mit ausgeglühter Kieselgur zu einer dicken Paste angerührt, welche weiterhin in der hydraulischen Presse ausgedrückt wurde. Der so gewonnene Preßsaft wurde endlich noch centrifugiert. Es ist bemerkenswert, daß während der Sommermonate gelegentlich völlig inaktive Preßsäfte

erhalten werden. Glucose u. die äquivalente Menge an Rohrzucker dem Preſssafte zugesetzt, liefern die gleiche Menge an CO_2. Der durchschnittliche Betrag der Zuckervergärung (Vergärung des zugesetzten Zuckers) ist geringer als der von BUCHNER bei dem Preſssaft aus untergäriger Hefe beobachtete. Der Betrag der Selbstgärung ist sehr verschieden: es schwankt zwischen 0,02—0,32 g CO_2 aus 25 ccm Preſssaft und macht einen beträchtlicheren Teil der Gesamtgärung aus, als es bei dem aus untergäriger Hefe gewonnenem Preſssafte der Fall ist. In 2 Fällen war die Selbstgärung sogar gröſser als die Gesamtgärung, in mehreren anderen Fällen fast gleich. Die Vergärung verläuft bei dem obergärigen Preſssafte schneller als bei dem untergärigen. Während hier die Entw. der CO_2 am 4. Tage 1,5—3 mal so groſs wie am 1. Tage ist, verläuft sie dort höchstens 1,5 mal so schnell und ist in den meisten Fällen sogar kleiner als am 1. Tage. Die Glykogenvergärung verläuft langsamer als die Zuckervergärung, übertrifft aber stets die Selbstgärung. Die obergärigen Preſssäfte liefern sowohl bei der Selbstgärung als bei der Zuckergärung stets annähernd gleiche Mengen an CO_2 und A.; die Gärung ist daher auch hier eine alkoh. Eine Verdünnung des Preſssaftes bis selbst auf das 3—6fache des ursprünglichen Volumens übt auf die Selbstgärung kaum merklichen Einfluſs aus. Stärker wirkt die Verdünnung mit W. auf die Zuckergärung, welche bei 3facher Verdünnung auf 0,5—0,7 des ursprünglichen Betrages sinkt. Verdünnung des Preſssaftes mit Zuckerlsg. wirkt bald schwach fördernd, bald schwach hemmend auf die Zuckergärung. In keinem Falle wurde Stillstand der Gärung konstatiert. Bei der Zuckergärung wird auch hier, wie bei Anwendung von untergärigem Preſssafte ein bestimmter Betrag des Zuckers (14—36%) in nicht reduzierende Stoffe übergeführt, welche aber durch Hydrolyse mit SS. wieder in reduzierende Stoffe verwandelt werden können. Ob die nicht reduzierende Substanz ein Kohlehydrat ist, konnte noch nicht entschieden werden. Ihre B. ist jedenfalls auf die Wirkung eines spezifischen, von der Zymase verschiedenen Enzyms zurückzuführen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1052—70. 26/3. [8/2.] Lister Inst. of Preventive Medecine.) KRÜGER.

W. Henneberg, *Studien über das Verhalten einiger Kulturheferassen bei verschiedenen Temperaturen. Ein Beitrag zur Enzymtätigkeit, zur Lebensdauer, Haltbarkeit und zum Absterben der Hefen.* Erkennbar sind tote Zellen an einem oder mehreren folgenden Merkmalen: 1. Das Eiweifs erscheint stärker gekörnt und unregelmäfsig angeordnet; 2. es ist mehr oder weniger durch Selbstverdauung verschwunden; 3. der Zellrand erscheint durch Zusammenziehung des Eiweifses doppelt; 4. die Vakuole ist vorhanden und unscharf umrandet; 5. sie ist verschwunden; 6. die Zellen sind durch Schrumpfung kleiner, besonders schmäler geworden; junge ausgewachsene Zellen sterben zumeist zuerst ab; 7. die Zellform ist unregelmäfsig; 8. die Fetttropfen sind zusammengeflossen; 9. die Zellen sind auffallend glykogenreich, während die übrigen (lebenden) glykogenfrei sind; 10. an ihrem Verhalten zu Farbstofflsgg. — Das Aussehen der toten Zellen richtet sich nach der Todesart, und auch das Austreten des Zellsaftes durch die Membran aus der zugleich absterbenden Zelle ist von der schädigenden Einw. abhängig. Das Absterben der Hefen vollzieht sich je nach der Art der Erhitzung und den Bedingungen, unter denen sich die Hefezellen befinden, in anderer Weise. Der Tod tritt bei warmer Temperatur in den Fällen, in welchen Nahrung fehlt (Büchsenhefe, W. etc.), am frühesten ein. Die Frage, ob daraus geschlossen werden darf, dafs hier die Peptasewirkung die Todesursache sei, kann wohl verneint werden. Der Tod tritt auch bei reichlicher Nahrung verhältnismäfsig schnell ein. Die peptasearme untergärige Hefe starb in Parallelverss. mit gleichgezüchteten Rassen in manchen Fällen später ab, als eine peptasereiche Rasse (Brennereihefe II). Weitere Unterss. müssen zeigen, ob dies vom Peptasegehalt abhängig ist. Jedenfalls erwies sich die peptasearme

untergärige Hefe meist am wenigsten widerstandsfähig. Wahrscheinlich ist, daſs erst nach dem Tod die Peptase das Protoplasma angreift. Daſs die Zellen in Büchsenhefen so schnell absterben, wird wohl durch die Anhäufung der Stoffwechselprodd. (A. und CO_2 durch die Glykogenvergärung) und durch die Hemmung der Atmung bedingt. — Chloroformwasserzusatz tötet je nach der Stärke schneller, bei 36—53° in einem Tag; am empfindlichsten ist die obergärige, dann erst die untergärige Hefe. Hunger tötet unter sonst günstigen Bedingungen (möglichst geringer Stoffwechsel) sehr langsam.

Nach Feststellung des Verhaltens der Zellwand und des Kernes geht Vf. zum Glykogen über. Dasselbe ist am besten makroskopisch mit sehr dünner Jodlsg. (auf weiſser Porzellantafel) nachzuweisen; es verschwindet beim Sprossen und erscheint nach 48 Stdn. wieder. Manche Verbände bleiben völlig glykogenfrei. Bei 38—42° wird das Glykogen am schnellsten und vollständigsten veratmet; in durch Chlf. abgetöteter Hefe verläuft die Vergärung sehr stürmisch, bei 37—48° in 1—2 Stdn., bei 7° in 24 Stdn. Tote Zellen behalten das Glykogen monatelang, auch in verflüssigter Hefe. Die Diastase wirkt also nicht auſserhalb der Zelle weiter. Zellen, die auf 56—60° erhitzt wurden (also noch leben), behalten ebenfalls das Glykogen, auch durch Chlf. abgetötete, wenn sie über 45° erhitzt werden; bei 45° scheint also die Glykogendiastase abzusterben. Das Glykogen ist auch in völlig verdauten Zellen in der Fl. gel. noch vorhanden. Die geringe Eiweiſsmasse in toten Glykogenzellen bildet oft einen Wandbelag, der nur einen Teil der Zellwand bedeckt; die starke Ansammlung von Glykogen ist daher vielleicht pathologisch. Chloroformwasser lähmt die Glykogenvergärung sehr stark. Bei Ggw. von Rohrzucker verschwindet aus den durch Chlf. abgetöteten Hefen das Glykogen nicht.

Was das Fett anlangt, so waren an der Luft wachsende Zellen (Hautzellen, Agarkulturen, Tröpfchenkulturen) äuſserst fettreich, was wohl pathologisch ist; fettreich waren ferner Hefen aus dem Lagerfaſs (30 T.) und Hefe Frohberg bei 30—33° in Würze. Das Fett verschwindet aus den fettreichen Zellen nicht; es findet sich öfters zugleich mit Glykogen in der Zelle. Ä. löst in der Kälte das Fett nur sehr langsam vollständig auf.

Die *Peptase* läſst sich an dem Verschwinden des Zellinhaltes bis auf geringe Reste und an der Gelatineverflüssigung erkennen. Die Heferassen zeigen verschieden schnelle Selbstverdauung; es ist wahrscheinlich, daſs die nachweisbare Peptasemenge auch von der Versuchseinrichtung abhängig war, vielleicht lähmte sie z. B. Chlf. bei den verschiedenen Hefen in verschiedenem Maſse. Die Peptasewirkung ist ferner abhängig 1. von der Temperatur: je wärmer (bis 50° untersucht), desto besser wirksam ist sie; von 25° an ist sie verlangsamt; bei 6—13° wird sie erst vom 3. Tage an deutlich; 2. von der Menge der Hefe. In manchen Fällen schien die Ggw. von W. die Peptasewirkung zu verstärken, die Ggw. von Würzegelatine oder wenig Würze sie zu lähmen. Chloroformwasser verlangsamt die Wirkung. Die spontan abgestorbenen Zellen widerstehen vielfach monatelang der Peptasewirkung, ebenso gekochte Hefe. Manchmal nimmt der unverdaute Inhalt eine gelbliche Farbe an. — Die Peptasewirkung ist innerhalb der ersten 5 Stunden nach dem Tode der Zelle mkr. nicht festzustellen. Bei der Selbstverdauung der Zellen widersteht die Hautschicht des Plasmas lange der Peptase und kann einen Zellkern vortäuschen. Die Peptase wird je nach der Heferasse bei 64—75° unwirksam; in bei hoher Temperatur verflüssigter Hefe bleibt sie längere Zeit wirksam, doch wird dies Enzym darin noch von der Invertase übertroffen. In Chloroformwasserhefe bei 30° ist noch am 33. Tage reichlich, nach 3 Monaten wenig Peptase vorhanden, ebenso bei 7° nach 3 Monaten noch viel. In $2^1/_2$ Jahren alter getrockneter Hefe fand Vf. noch ungeschwächte Peptase. Die Gelatineverflüssigung der lebenden Hefen trat bei der peptasearmen (nach der Selbstverdauung) untergärigen Hefe früher ein, als bei

der peptasereichen Brennereihefe, ebenso bei der peptasearmen Saazhefe früher, als bei der peptasereichen Frohberghefe. Es ist starke Selbstverdauung also nicht mit frühzeitiger Gelatineverflüssigung (durch lebende Hefe) stets verbunden.

Die durch H_2O_2-Zers. nachweisbare *Katalase* besitzen alle bisher geprüften Hefearten (Kahm, Torula, Weinhefe etc.), die untergärigen am stärksten und längsten, eine Brennereihefe Rasse II am wenigsten und kürzesten. Gleichgezüchtete untergärige Hefen haben verschiedene Mengen Katalase. In der durch Hitze verflüssigten Hefe ist sie noch längere Zeit wirksam, in Chloroformwasser je nach der Temperatur 1—23 Tage und länger. Die Katalase dringt aus der Zelle in die Fl., sie wird bei 64° unwirksam, bei den untergärigen Hefen dagegen erst bei 70—75°. Abgestorbene Agarkulturen besitzen keine Katalase. — Man kann so erkennen, ob eine Kultur noch lebensfähig ist.

Zymase war in verflüssigter Hefe zuerst von allen geprüften Enzymen unwirksam; Chlf. lähmte sie stark. — *Invertin* ließ sich in verflüssigter Hefe lange Zeit, manchmal noch nach 50 Tagen (länger als Peptase) nachweisen; es wird bei 70—80° unwirksam. Obergärige Bierhefe besitzt davon auffallend wenig, die untergärige sehr viel. Chlf. scheint das Enzym nicht zu lähmen; in Chloroformwasserhefe war es bei 7—31° noch nach 3 Monaten vorhanden.

Bei 38—52° war in den in Büchsen festgepreßten Hefen niemals Fäulnis zu bemerken, stets aber bei den geringeren Wärmegraden. Die untergärige Hefe zeigte am schnellsten Fäulnis; mit fauliger Hefe gemengte frische Hefe faulte sehr schnell. Als Fäulniserreger müssen vorläufig verschiedene Milchsäurebacillenarten mit angesehen werden, da sie stets in fauler Hefe vorkommen. Die bei 49° verflüssigte Hefe läßt auch bei geringerer Temperatur keine Fäulnis aufkommen, sehr bald aber nach dem Kochen. Die Ursache dürfte in der Ggw. der wirksamen Enzyme liegen. In ungekochter verflüssigter Hefe können aber eingeimpfte Hefezellen und einige Milchsäurebacillenarten (B. Delbrücki, Pediococcus acidi lactici) sich sehr gut entwickeln. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **27**. 96—97. 105—6. 116—17. 126—27. 135—36. 146—47. 160—61. 173. 182—83. 194—95. 205—7. 213—14. 226. 239. Bot. Lab. Inst. f. Gärgewerbe Berlin.) PROSKAUER.

Joseph H. Kastle u. **Elias Elvove**, *Ammoniumsulfocyanat und Thioharnstoff als Stickstoffquellen für Pilze und Mikroorganismen.* Aus den Unterss. von POLLAK (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**. 430; C. **1902**. II. 848) u. unveröffentlichten Tierverss. KASTLES geht hervor, daß Ammoniumsulfocyanat und Thioharnstoff im tierischen Organismus nicht verändert werden. Vff. haben untersucht, ob sich gewisse Pilze und Mikroorganismen in Nährlsgg. entwickeln können, welche diese Substanzen als N-Nahrung enthalten. Es wurden zunächst Verss. mit Penicillium glaucum ausgeführt, die zu dem Resultate führten, daß wenigstens ein Teil des N im Ammoniumrhodanat das Wachstum des Pilzes zu unterhalten vermag, während dies beim Thioharnstoff nicht der Fall ist. Eine hemmende Wirkung auf die Entw. des Pilzes übt Thioharnstoff jedoch bei Ggw. von resorbierbarem N nicht aus. Beim Ammoniumrhodanat kann nur der NH_3-N als Stickstoffquelle dienen. Dies geht daraus hervor, daß bei analogen Verss. mit Kaliumrhodanat die Pilzsporen nicht zur Entw. gebracht werden konnten. Ähnliche Resultate wurden mit Hefe erhalten. Thioharnstoff kann nicht als N-Quelle dienen, verhindert aber in Zuckerlsgg., die N in resorbierbarer Form enthalten, die alkoh. Gärung nicht. Auch an den im faulen Käse enthaltenen Mikroorganismen wurde mit gleichem Erfolge die verschiedene Verwertbarkeit des N im Ammoniumrhodanat und Thioharnstoff erprobt.

Die Vermutung, daß Ammoniumrhodanat und Thioharnstoff ein analoges Verhalten gegen die nitrifizierenden Organismen im Boden zeigen würden, wurde

ebenfalls bei experimenteller Prüfung bestätigt gefunden. Während Ammoniumrhodanat langsam nitrifiziert wird, wirken die Organismen des Bodens auf Thioharnstoff, wenn überhaupt, im Vergleich zum Ammoniumrhodanat nur außerordentlich langsam ein. Dies steht im Einklang mit dem Befunde von OMELIANSKY (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 5. 473; C. 99. II. 347), daß der N organ. Verbb. zunächst in NH_3 verwandelt werden muß, bevor er von den nitrifizierenden Organismen angegriffen werden kann. Thioharnstoff wird im Gegensatz zum Harnstoff bei Ggw. von Bodenorganismen nur sehr schwer hydrolysiert.

Ein ähnlich verschiedenes Verhalten, wie als N-Quellen für Mikroorganismen, zeigen Ammoniumrhodanat und Thioharnstoff bei der Einw. von H_2O_2. ELVOVE fand, daß NH_4-Salze durch H_2O_2 bei Ggw. einer NH_3 frei machenden Verbb. (Na_2CO_3, $CaCO_3$) oder eines O-Überträgers ($MnCl_2$), am besten bei Ggw. beider Arten von Verbb., in Nitrite umgewandelt werden. Dementsprechend wird aus Ammoniumrhodanat durch H_2O_2 bei Ggw. von $CaCO_3$ und $MnCl_2$ schnell eine meßbare Menge Nitrit gebildet, während dies beim Thioharnstoff unter gleichen Bedingungen nicht der Fall ist. (Amer. Chem. J. 31. 550—57. Mai. [Febr.] Lexington, Kentucky. State College.) ALEXANDER.

Germund Wirgin, *Vergleichende Untersuchungen über die keimtötenden und die entwicklungshemmenden Wirkungen von Alkoholen der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylreihen.* Betreffs ihrer Desinfektionsleistungen reihen sich die Alkohole nach ihrem Mol.-Gew.: $CH_3(OH)$ ist der schwächste, Amylalkohol der stärkste. Ausnahmen machen die tertiären Alkohole; der tertiäre Butylalkohol wirkt nicht so kräftig, als die Propylalkohole, u. der tertiäre Amylalkohol schwächer als die Butylalkohole. Die Abhängigkeit der Desinfektionsleistung von den Mol.-Geww. zeigt sich nicht nur, wenn isotonische Lagg. der Alkohole geprüft, sondern tritt auch, wenn gleiche Gewichts- oder Vol.-Proz. derselben miteinander verglichen werden, hervor. — Die Entw. des Bac. pyogenes in Bouillon wurde von 1 Gew.-Proz. Isoamylalkohol, von 2% n. u. Isopropylalkohol, von 4% Iso- u. n. Butylalkohol, von 6% A. und von 8% $CH_3(OH)$ gehemmt. Bezüglich der Entwicklungshemmung des Bac. pyogenes hat 0,1 n.-Lag. des Amylalkohols gleich kräftige Wirkung wie 0,3 n.-Lag. der Butyl-, wie 0,5 n.-Lag. der Propyl-, wie 1,3 und 2,5 n.-Lag. des Äthyl-, bezw. Methylalkohols. Die isomeren n- u. Isoalkohole der Butyl- u. Propylreihen sind einander an Desinfektionskraft annähernd gleich.

Das Vermögen der Alkohole, rote Kaninchenblutkörperchen zu lösen, steigt mit den Mol.-Geww., u. zwar, wie beim Entwicklungshemmen in stärkerer Progression als letztere. Während der Amylalkohol die roten Blutkörperchen schon bei 0,6 Gew.-Proz. völlig l., bewirkt $CH_3(OH)$ dieses erst bei 11,6%.

In der CH_3-Reihe wirkt — trocknen Keimen gegenüber — die 60—70 gewichtsprozentige Lag. am kräftigsten, beim gewöhnlichen A. die 60%ige, in der C_2H_7-Reihe die 30%ige. In den übrigen Reihen, wo die Löslichkeit beschränkt ist, sind die gesättigten wss. Lagg. der Alkohole die kräftigsten, also der 10 volumproz. Isobutyl-, der 2,5 volumproz. Iso- und der 15 volumproz. tertiäre Amylalkohol. Nach ihrem bakteriziden Vermögen reihen sie sich wie folgt: 30 gewichtsproz. Propyl-, 60 gewichtsproz. C_3H_8-, 60 gewichtsproz. CH_3-Alkohol, gesättigte wss. Lag. des Isobutyl-, tert. Amyl- u. Isoamylalkohols. Von den Mischungen leisten alle mehr als die 1%ige Carbolsäurelag. u. nähern sich der 3%igen derselben. Keiner der Alkohole tötet bei Zimmertemperatur Sporen; alle absol. Alkohole sind gegen trockne Keime beinahe wirkungslos, ebenso auch die höchsten Konzentrationen der wasserl. Verbb. Gegen feuchte Keime scheinen die letzteren wenigstens ebenso kräftig wie die mittleren Konzentrationen zu wirken. Die am besten wirkenden Alkoholmischungen übertreffen bedeutend einige schwächere Antiseptika, wie 4%ige Borsäure- oder

Borax-, oder $KClO_3$-Lsg., 2%ige Bleiacetat-, $ZnSO_4$- u. $CuSO_4$-Lsgg. Unter gewissen Bedingungen erwiesen sich die Alkohole stärker desinfizierend als 2‰ige $HgCl_2$- und 5%ige Formalinlsg., was wohl auf dem gröfseren Eindringungsvermögen der Alkohole beruht (z. B. bei in Serum eingetrockneten Pyogeneskeimen). Unter den besprochenen Bedingungen nähern sich die Alkohole der Wirkung der 2,5% Kresol enthaltenden Kresolseifenlsg., 1‰iger JCl_3-Lsg. und 5%iger Carbolsäurelsg., ohne jedoch wenigstens die Desinfektionskraft der letztgenannten Lsg. zu erreichen. (Z. f. Hyg. **46**. 149—167. Stockholm. Hyg. Lab. des Kgl. Carol. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. Gilson, *Stärke als Zusatz zu Margarine zwecks Kenntlichmachung derselben.* Bisher galt Kartoffelstärke als der beste Zusatz zu Margarine, um eine Verfälschung von Butter mit Margarine kenntlich zu machen. Vf. weist darauf hin, wie leicht Kartoffelstärke bei deren grofser Verbreitung zufällig in reine Butter kommen kann, und schlägt deshalb vor, eine seltenere Stärke, z. B. Manihot oder noch besser Curcuma (Arrowroot) als Zusatz zu Margarine zu wählen. (Bull. de l'Ass. belge des chim. **18**. 93—94. Febr. 1904. [18/12. 1903.] Gent.) WOY.

W. Kerp, *Über die schweflige Säure im Wein. 1. Abhandlung. Allgemeines über die schweflige Säure im Wein.* Vf. liefert eine zusammenhängende Darst. der Literatur über SO_2 im Wein. Berücksichtigt ist dabei der Zweck der Schwefelung, Ausführung derselben, Menge der durch das Schwefeln in den Wein gelangenden SO_2 und Verbleib und Wirkung der SO_2 im Wein. Als besonders hervorzuheben ist die Zusammenstellung, welche aus den einschlägigen Angaben in der Literatur angefertigt ist und den Gehalt von 1071 Weinen an SO_2 betrifft. Es sind dies Weine aus den verschiedensten Ländern.

460	Weine	= 42,95%	enthielten	bis zu 50	mg	SO_2	im	Liter
366	„	= 34,18 „	„	51—100	„	„	„	„
150	„	= 14,00 „	„	101—150	„	„	„	„
63	„	= 5,88 „	„	151—200	„	„	„	„
32	„	= 2,99 „	„	über 200	„	„	„	„

Die beobachtete Höchstmenge betrug 466 mg SO_2 im Liter. Unter 475 in der Literatur aufgeführten Weinen befanden sich rund 75% mit nur 1—10 mg, weitere 5% mit 11—20 mg freier SO_2, so dafs die Regel aufgestellt werden kann, dafs die im Verkehr befindlichen Weine im allgemeinen in ihrem Gehalt an freier SO_2 über 20 mg im Liter nicht hinausgehen. (Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 141—55.) PROSK.

W. Kerp, *Über die schweflige Säure im Wein. 2. Abhandlung. Über die aldehydschweflige Säure im Wein.* Diese Abhandlung umfafst neben einer geschichtlichen Übersicht den Nachweis des Acetaldehyds im Wein, die Eigenschaften der acetaldehydschwefligen S. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 66; C. **1903**. I. 601), die Best. der SO_2 im Wein, und behandelt die Frage, ob aufser der aldehydschwefligen S. noch eine andere gebundene SO_2 im Wein sich befindet. Das V. des Acetaldehyds im Wein war bisher nicht einwandsfrei bewiesen. Seine Ggw. wurde durch Abscheidung aus dem Wein u. Überführung in acetaldehydschwefligsaures Natrium und in Benzolazoformazyl sicher festgestellt. Die LEWINsche Rk. mit Piperidin und Nitroprussidnatrium erwies sich als ein geeignetes Hilfsmittel zum Nachweis des Acetaldehyds (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3388; C. **1900**. I. 103).

Ebenso ist nunmehr das *Vorkommen der acetaldehydschwefligen Säure im Wein*

als erwiesen zu betrachten. In wss. Lsg. erleidet sie eine hydrolytische Spaltung in Aldehyd u. SO_2, die von der Temperatur und der Konzentration der Lsg. abhängig ist. Der abdissociierte Anteil SO_2 ist durch Jodlsg. unmittelbar zu titrieren und wird als „freie" SO_2 bezeichnet. Die hydrolytische Spaltung der aldehydschwefligen S. ist selbst bei grofser Verdünnung der Lsg. nur gering; aus diesem Grunde ist auch die Menge der freien SO_2 im Wein nur klein.

Das Verf. von RIPPER (J. f. pr. Chem. [2] **46**. 470; C. **93**. I. 280) zur Best. der gesamten und der freien SO_2 im Wein liefert nur angenäherte und von der jeweiligen Konzentration abhängige Ergebnisse. Dies ist dadurch begründet, dafs die Geschwindigkeit der Vereinigung von Aldehyd und SO_2 gleichfalls von der Konzentration der Lsgg. abhängig ist. Im geschwefelten Most und in stark geschwefelten Süfsweinen ist die Ggw. von *glucose- und fruktoseschwefliger Säure* anzunehmen. In mäfsig geschwefelten, ausgegorenen Weinen ist die gebundene SO_2 als acetaldehydschweflige S. enthalten. Nur bei übermäfsiger Schwefelung verbindet sich der hierdurch erzeugte Überschufs an SO_2 mit dem Zucker im Wein. Diese Fälle sind als Ausnahmen zu betrachten. Infolge der erheblich gröfseren Spaltung der glucoseschwefligen S. in wss. Lsg. im Vergleich zur aldehydschwefligen S. wird unter bestimmten Bedingungen die SO_2 im Most pharmakologisch anders zu beurteilen sein, als im Wein. Die pharmakologische Beurteilung der SO_2 im Wein mufs sich in erster Linie auf das Verhalten der acetaldehydschwefligen S. gründen. (Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 156—79.) PROSKAUER.

W. Kerp, *Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren.* Unter „gebundenen schwefligen Säuren" fafst man diejenigen Verbb. vom Typus der aldehydschwefligen S. zusammen, welche durch Anlagerung von SO_2 an Aldehyde u. Ketone entstehen. Im Zusammenhang mit seinen Unterss. über das V. der SO_2 im Weine (vergl. vorstehende Reff.) hat Vff. die *Formaldehyd-, Acetaldehyd-, Bensaldehyd-, Aceton- und glucoseschweflige S.* hinsichtlich ihrer *hydrolytischen Spaltung* in wss. Lsg. studiert. Die gebundene SO_2 und ihre Salze befinden sich in wss. Lsg. in einem Zustande der hydrolytischen Dissociation, welcher abhängig ist einerseits von der Stärke der Bindung zwischen der SO_2 und den Aldehyden oder Ketonen und andererseits von der Temperatur und der Konzentration der Lsg. Für jedes dieser Salze ist in wss. Lsg. ein Gleichgewichtszustand zwichen nicht dissociiertem Anteil einerseits, Aldehyd oder Keton und $NaHSO_3$ andererseits vorhanden, welcher durch die Temperatur und Konzentration der Lsg. bestimmt ist, und zwar nimmt die Dissociation mit steigender Temperatur zu, dagegen mit steigender Konzentration ab.

Die Darst. des glucoseschwefligsauren Natriums für diese Verss. geschah durch wochenlanges Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von 100 g Traubenzucker und 26,7 g Na_2CO_3 in 200 ccm W., Fällen des gebildeten Salzes durch A.; die zähig-ölige Abscheidung wurde wiederholt mit abs. A. (99%ig) bis zur B. einer pulverisierbaren M. verrieben, oder es wurde das ausgefällte ölige Salz wiederholt mit A. übergossen und stehen gelassen. Aus den Mutterlaugen liefsen sich durch Zusatz von A. ebenfalls Kristalle von glucoseschwefligsaurem Na ausscheiden. Dasselbe kristallisiert wasserfrei in dichten, verfilzten Nadeln, ist ll. in W., zl. in Methylalkohol, aus dem das Salz beim Verdunsten als Sirup hinterbleibt, welcher allmählich zu centrisch gruppierten Nadeln erstarrt. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lakmus sauer. Die Analyse ergab auf die Formel $C_6H_{12}O_6 \cdot SO_2HNa$ stimmende Werte. Es wird ganz erheblich und bei weitem bedeutender, als das acetaldehydschwefligsaure Natrium durch den Luftsauerstoff oxydiert.

Die Verss. ergaben aufser den eingangs allgemein wiedergegebenen Gesetzmäfsigkeiten, dafs die gebundenen schwefligsauren Salze in wss. Lsg. bis zu einem

bestimmten, bei jedem Salze mit der Verdünnung steigenden Betrage in ihre Bestandteile gespalten sind, u. daſs hinsichlich der Gröſse der Spaltung eine Stufenfolge der Salze besteht. Am Anfang der Reihe steht das formaldehydschwefligsaure Na, welches nur sehr wenig gespalten ist, den Abschluſs bildet das weitgehend dissociierte, glucoseschwefligsaure Na, zwischen beiden ordnen sich die Na-Salze der acetaldehyd-, benzaldehyd- u. acetonschwefligen S. ein. Betrachtet man die hydrolytische Spaltung nach dem Massenwirkungsgesetz von GULDBERG u. WAAGE, so lassen sich die *Dissociationskonstanten* der untersuchten Salze rechnerisch feststellen. Vf. hat diese Berechnung ausgeführt und die Zahlen tabellarisch zusammengestellt. Darnach betragen die Mittelwerte für die Dissociationskonstanten des:

	n. Lsg.	$^1/_{10}$-n. Lsg.	$^1/_{30}$-n. Lsg.
formaldehydschwefligsauren Salzes . . .	$0{,}13 \cdot 10^{-6}$	$0{,}12 \cdot 10^{-6}$	$0{,}11 \cdot 10^{-6}$
acetaldehydschwefligsauren Salzes . . .	$2{,}84 \cdot 10^{-6}$	$2{,}26 \cdot 10^{-6}$	$2{,}06 \cdot 10^{-6}$
benzaldehydschwefligsauren Salzes . . .	—	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}10 \cdot 10^{-4}$
acetonschwefligsauren Salzes	$4{,}57 \cdot 10^{-3}$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$
glucoseschwefligsauren Salzes	$311 \cdot 10^{-3}$	$220 \cdot 10^{-3}$	$124 \cdot 10^{-3}$.

Die Dissociationskonstanten obiger Salze verhalten sich demnach wie 1 : 20 : 875 : 35200 : 1817000. Vergleicht man die Anfangswerte, die bei den ersten Titrationen der Salze durch Jod erhalten werden und den Gleichgewichten entsprechen, welche sich beim Auflösen der Salze in W. einstellen, so erhält man in gleicher Weise: Menge an gespaltenem Salze, Menge an entstandenem Aldehyd oder $NaHSO_3$ in % der Anfangskonzentrationen. Während die Dissociationskonstanten für die theoretische Seite der vorliegenden Frage wesentliche Bedeutung haben, sind die Anfangswerte für die praktische Beurteilung der gebundenen schwefligen SS. wichtig. Sie zeigen, daſs die Menge des abgespaltenen $NaHSO_3$ unter den gleichen Bedingungen bei der Acetaldehydverb. etwa 5 mal, bei der Benzaldehydverb. etwa 31 mal, bei der Acetonverb. etwa 155 mal und bei der Glucoseverb. 500—1200 mal so groſs ist, als beim formaldehydschwefligsauren Natrium.

Die Unterss. sind für die Beurteilung des pharmakologischen Verhaltens dieser Salze von Bedeutung. Nachdem die Eigenschaft derselben erkannt war, in wss. Lsg. bis zu einem bestimmten Betrage unter Abspaltung von $NaHSO_3$ zu zerfallen, lag der Gedanke nahe, ihre physiologische Wirkung mit dieser Eigenschaft in Verb. zu bringen. Die von ROST in Verb. mit diesen Unters. ausgeführten pharmakologischen Verss. haben in der Tat ergeben, daſs die gebundenen schwefligsauren Salze eine ihnen eigentümliche, pharmakologische Wirkung nicht besitzen, sondern diese dem abgespaltenen $NaHSO_3$ verdanken. Dann müssen sie sich aber unter solchen physiologischen Bedingungen, bei denen die Menge des abgespaltenen Disulfits und die Geschwindigkeit seiner Abspaltung zur Geltung kommen, wie z. B. beim Einbringen in die Blutbahn, in die gleiche Reihe einordnen, wie auf Grund ihrer hydrolytischen Dissociation. Auch diese Voraussage haben die unter geeigneten Bedingungen angestellten pharmakologischen Verss. bestätigt. Man ist somit in die Lage gesetzt, den Grad der Giftigkeit, welchen eine „gebundene schweflige S.“ unter Umständen entwickeln kann, auf Grund des Jodverbrauchs ihrer wss. Lsg. festzustellen.

Es ergiebt sich weiter, daſs es unter Umständen nicht gleichgültig ist, in welchen Nahrungsmitteln, ob im Wein, Most oder in geschwefelten Früchten die SO_2 genossen wird, vielmehr wird dieselbe im Most und Früchten, in denen sie als glucoseschweflige S. vorkommt, pharmakologisch anders zu beurteilen sein, als im Wein, wo sie als acetaldehydschweflige S. enthalten ist.

In einer Nachschrift berichtet Vf. über Verss., den Verlauf der hydrolytischen

Spaltung des glucoseschwefligsauren Na mittels des Polaristrobometers zu verfolgen. Auch hierbei trat ein starker Abfall für die Dissociationskonstanten bei der verd. $^1/_{10}$-n. Lsg. hervor, während die n. und $^1/_2$-n. Lsg. leidlich konstante Werte lieferten. (Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 180—225.) PROSKAUER.

W. Kerp, *Zur Kenntnis der gebundenen schwefligen Säuren.* (Nachtrag.) Vf. beschreibt die Resultate, welche FARNSTEINER (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 449; C. **1904**. I. 1662) veröffentlicht hat, und welche mit den von ihm veröffentlichten (s. vorsteh. Ref.) in Übereinstimmung stehen. Im Anschlufs an die Bemerkung FARNSTEINERS über die etwaige Veränderung des optischen Drehungsvermögens der Zuckerarten durch die Anlagerung von SO_2 betont Vf., dafs die optische Drehung zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Glucose und SO_2 in wss. Lsg. unmittelbar benutzt werden kann. Für die übrigen Zuckerarten, welche mit SO_2 reagieren, ist ein ähnliches Resultat zu erwarten. — Was das Verschwinden der Jodstärkefärbung nach erfolgter Titration der wss. Lsgg. der gebundenen schwefligen SS. mit Jodlsg. anlangt, die nach FARNSTEINER eher auf die Wirkung des durch die zugefügte Jodlsg. bedingten Wasserzusatzes, als auf die vom Vf. betonte Entfernung der freien SO_2 zurückzuführen sei, so glaubt Vf., dafs die ursprüngliche Konzentration der gebundenen schwefligen SS. sowohl durch den Zusatz von W. zu den wss. Lsgg., als auch dadurch eine Veränderung erfährt, dafs der gespaltene Anteil der gebundenen SO_2 durch Oxydation mit Jodlsg. fortgeschafft wird. Durch beide Ursachen wird somit das ursprüngliche Gleichgewicht der Lsgg. gestört, u. beide müssen bei der Berechnung der Ergebnisse berücksichtigt werden, wie dies bei der vom Vf. ausgeführten Berechnung der Dissociationskonstanten der gebundenen schwefligen Säuren geschehen sei. (Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 372—76.) PROSKAUER.

H. Schmidt, *Über das Vorkommen der schwefligen Säure in Dörrobst u. einigen anderen Lebensmitteln.* Aufser den Nachweis und die Menge von SO_2 in allerhand Lebens- und Genufsmitteln betrachtet Vf. auch die Form, in welcher sich die SO_2 hierin vorfindet, sowie ihr Schicksal bei der Aufbewahrung und Zubereitung. Aus den Ergebnissen sei mitgeteilt, dafs zum *Nachweise von SO_2 in Nahrungsmitteln* sich am besten das Verf. eignet, an einem Uhrglase einen Tropfen sehr verd. Jodstärkelsg. oder Kaliumjodatstärkelsg. über das zerkleinerte und in einem Glasschälchen mit H_3PO_4 angesäuerte Untersuchungsobjekt zu bringen. Die *Best. der SO_2* erfolgt am sichersten nach dem Destillationsverf. Da einzelne Naturerzeugnisse, nach diesem Verf. untersucht, mitunter die Ggw. von SO_2 vortäuschen, ohne dafs dieser Stoff vorhanden ist, mufs bei der Beurteilung eine gewisse Vorsicht walten. Werden nach dieser Untersuchungsmethode nur sehr geringe Mengen von $BaSO_4$ gefunden, so bleiben diese am besten unberücksichtigt.

SO_2 kommt im geschwefelten Dörrobste in gebundener Form vor; das Verhalten bei der hydrolytischen Spaltung und gegenüber verd. Alkali spricht dafür, dafs sie an aldehyd- oder ketonartige Stoffe, und zwar wahrscheinlich an Glucose gebunden ist. Wie im geschwefelten Weine und in den geschwefelten Früchten ist wahrscheinlich auch in anderen Nahrungs- und Genufsmitteln die SO_2 in gebundener Form vorhanden. Die bisherigen Beobachtungen sprechen dafür, dafs auch Eiweifsstoffe und Zellulose die SO_2 anzulagern vermögen. Ein Beweis dafür, dafs SO_2 im geschwefelten Dörrobst aufser in gebundenem Zustande auch in freier Form vorhanden ist, konnte bisher nicht erbracht werden; wo sie frei in Nahrungsmitteln beobachtet wurde, ist ihr Auftreten auf eine hydrolytische Spaltung der gebundenen S. zurückzuführen.

Der Gehalt an SO_2 geht beim Lagern des geschwefelten Dörrobstes an der Luft allmählich zurück. Die Abnahme findet jedoch so langsam statt, dafs in der

Praxis durch ein Lüften der Gehalt der Früchte an SO_2 nennenswert nicht herabgesetzt werden kann. Bei der küchenmäfsigen Zubereitung des geschwefelten Dörrobstes verringert sich der Gehalt an SO_2. Diese Verminderung hängt hauptsächlich von der zum Wässern u. Kochen benutzten Wassermenge ab. Je gröfser letztere ist, um so mehr sinkt der SO_2-Gehalt in den zubereiteten Früchten. (Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 226—84.) PROSKAUER.

Harold H. Mann, *Analysen alkoholischer Getränke der Eingeborenen von Indien.* Vf. teilt eine Anzahl Analysen mit. An den aus Mahua, d. i. den Blüten der Bassia latifolia, oder aus Reis bereiteten Getränken fiel die hohe Menge flüchtiger und fixer Säuren auf, ebenso der sehr hohe Gehalt an Fuselöl. Alkaloide fehlten dagegen in allen Fällen. Furfurol war bis auf eine Probe Shajehampur-Rum stets vorhanden. (The Analyst **29**. 149—52. Mai.) WOY.

Analytische Chemie.

C. Kippenberger, *Neue Apparate zur Maſsanalyse.* (Z. f. anal. Ch. **43**. 232 bis 236. 12/4. — C. **1904**. I. 690.) VOLLAND.

L. L. de Koninck, *Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten mit Hilfe der Mohr-Westphalschen Wage.* Einen Fehler der MOHRschen Wage, auf den Vf. im folgenden hinweist, hat bisher nur DEMICHEL (Ann. Chim. anal. appl. **5**. 287; C. **1900**. II. 754), allerdings von einem anderen Gesichtspunkte aus, besprochen. Es handelt sich um den Fehler, der dadurch entsteht, daſs man den Senkkörper einmal in der Luft wägt, dann in der Fl., bei der zweiten Wägung dann aber das vorher durch die Luft bedingte Mindergewicht des Senkkörpers nicht berücksichtigt. Ist π das richtige spezifische Gewicht, K das direkt mit der MOHRschen Wage erhaltene, so ist bei 15° $\pi = K - 0{,}001225\,(K-1)$, und der Fehler $= \pi - K$ ist $-0{,}001225\,(K-1)$. Wie erheblich der Fehler werden kann, ergibt sich bei einer Schwefelsäure der D. 1,8, wo $\pi - K = -0{,}001005$ wird, 1,33 % Differenz im Gehalte entsprechend. Zur Beseitigung des Fehlers rechnet man entweder den mit der Wage erhaltenen Wert mit Hilfe obiger Formel um, oder man macht sich einen Reiter, dessen Gewicht dem Gewicht des durch den Senkkörper verdrängten Luftvolumens gleich ist. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **18**. 86—89. Februar. [Jan.] Lüttich. Chem.-anal. Lab. der Univ.) WOY.

R. Nasini und **F. Anderlini**, *Spektroskopische Prüfung von vulkanischen Produkten mit der Bunsenschen Methode.* 1881 hatte PALMIERI (Gaz. chim. ital. **12**. 556) in vulkanischen Prodd. *Helium* nachgewiesen. Versa. bei den verschiedensten Inkrustationen vom Vesuv von Ausbrüchen aus dem Jahre 1891 u. 1895 ergaben beim Erhitzen in der Bunsenflamme direkt, bezw. nach dem Anfeuchten mit HCl oder H_2SO_4 durchweg nur Linien von K, Cu, Na, Tl, Ba, Sr, niemals die von Helium. Auch bei heliumhaltigen Mineralien, wie z. B. Monazit, Uraninit etc. lieſs sich die Heliumlinie direkt in der Flamme oder mittels des elektrischen Funkens nicht auffinden. Vff. zeigen ferner, daſs, wie LIVEING (Philos. Mag. [5] **34**. 371) bereits angegeben, entgegen PLÜCKER (POGGENDORFFs Ann. **116**. 27 [1862]), sich auch das Spektrum vom H in der Sauerstoffwasserstoffflamme nicht erhalten läſst. Die noch nach den verschiedensten Richtungen hin ausgedehnten Versa. bestätigten die bekannte Tatsache, daſs man unter den gewöhnlichen Bedingungen in den Flammen die charakteristischen Spektren der Gase nicht erhalten kann. (Atti R.

Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 368—71. 24/4. [10/4.*] Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

G. Arth, *Über die Bestimmung des Heizwertes der Hochofengase durch die kalorimetrische Bombe.* Nach Ansicht des Vf.s ist die MAHLERsche Bombe für Heizwertbestst. von Gasen, welche wie die Hochofengase nur geringe Mengen brennbarer Verbb. enthalten, nicht geeignet. Es sei völlig unnütz, eine ziemlich viel Aufmerksamkeit erfordernde Ergänzungsbest. von nur begrenzter Genauigkeit auszuführen, um einen Wert zu erhalten, welchen man leicht und mindestens ebenso genau aus den Resultaten einer gewöhnlichen, genügend genauen Analyse berechnen könne. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 576—78. 20/5.) DÜSTERBEHN.

R. Amberg, *Elektroanalyse unter Anwendung rotierender Elektroden.* Kurzer historischer Überblick und Kritik der bisher erschienenen Arbeiten. Eine befriedigende Erklärung für die aufserordentlich günstigen Wirkungen der Flüssigkeitsbewegung ist noch nicht gegeben. Die Stromdichte ist bei starker Rührung nicht von so weitgehendem Einfluſs auf die Beschaffenheit der Metallndd. Man muſs ein der Rotationsgeschwindigkeit proportionales „scheinbares Volumen" des Elektrolyten und die daraus berechnete „scheinbare Stromkonzentration" in Rechnung setzen. Diese ist dann von Einfluſs auf die Natur des Nd. Es scheint, daſs der Übergang des Metallions in das feste Metall durch den kolloidalen Zustand hindurch erfolgt. Der auf die rotierende Flüssigkeitsschicht aus der Kathode wirkende Druck ist gegenüber den elektrischen Kräften so klein, daſs die Centrifugalkraft keinen Anteil an der beschleunigten Metallfällung hat. (Z. f. Elektrochemie **10**. 385—86. 3/6. [9/5.] Elektrochem. Lab. Techn. Hochsch. Aachen.) W. A. ROTH-Berlin.

Eduard Salm, *Bestimmung des H·-Gehaltes einer Lösung mit Hilfe von Indikatoren.* Vf. prüft den H·-Gehalt der von FRIEDENTHAL (Z. f. Elektrochemie **10**. 113; C. **1904**. I. 740) vorgeschlagenen Standardlsgg. mittels Gaskettenmessung nach. Er findet bei den stärksten KOH-Lsgg. (1,38-n. KOH = 1×10^{-14}-n. H· berechnet, $1{,}02 \times 10^{-14}$-n. H· gefunden, und 3,8-n. KOH = 5×10^{-15}-n. H· berechnet, $3{,}1 \times 10^{-15}$-n. H· gefunden) gute Übereinstimmung mit dem aus dem Leitvermögen berechneten H·-Gehalt und glaubt, daſs das Leitvermögen auch für die stärksten Säurelsgg. (6,03-n. und 1,35-n. HCl = 2-n. H· u. 1-n. H') den H·-Gehalt richtig berechnen läſst. Für eine 0,1-n. NaH_2PO_4 wird H· = $3{,}3 \times 10^{-5}$, für eine 0,1-n. Na_2HPO_4 $1{,}3 \times 10^{-9}$-n. gefunden. Es werden einige neue Indikatoren geprüft, so daſs jetzt für alle nur möglichen H·-Konzentrationen deutliche Indikatoren bekannt sind; am empfindlichsten sind Neutralrot, p-Nitrophenol, Alizarin, Alizaringrün, Tropäolin und sulfalizarinsaures Na; auch Cyanin, das aber langsam reagiert. Die langsame Rk. vieler Indikatoren spricht für die BERNTHSENsche Annahme einer molekularen Umwandlung beim Farbenumschlag, die von der Dissociation abhängig ist.

Schliefslich polemisiert der Vf. gegen SALESSKY u. FELS (Z. f. Elektrochemie **10**. 204. 208; C. **1904**. I. 1170. 1171). Die zugefügte Indikatormenge ist stets von Wichtigkeit (die Übergänge sind um so deutlicher, je weniger Indikator angewendet wird). Bei der Best. der Rk. einer Fl. ist eine vorherige Prüfung auf Anwesenheit schwacher Elektrolyte stets notwendig. Beides wird an Beispielen demonstriert, wo man Fehler von mehreren Zehnerpotenzen begehen kann, wenn man auf obige Punkte nicht achtet. Es ist wünschenswert, daſs die Dissociationskonstanten der Indikatoren aus dem Hydrolysengrad der Indikatorsalze bestimmt werden. (Z. f. Elektrochemie **10**. 341—46. 13/5. [19/4.] Berlin. Lab. FRIEDENTHAL.) W. A. ROTH-Berlin.

W. A. Roth-Berlin, *Salssäurelösung als Urmaſs für die Titrimetrie.* Prioritäts-

erklärung gegenüber RASCHIG (Z. f. angew. Ch. **17**. 578; C. **1904**. I. 1621). Eine $^1/_{10}$—$^1/_{20}$-n. HCl-Lsg. hält sich lange und kann direkt oder mittels einer Zwischenlsg. für alle titrimetrischen Methoden als Ursubstanz dienen. Vf. bestimmt den HCl-Gehalt nicht wie RASCHIG durch direkte Wägung, sondern analysiert die Vorratslsg. gravimetrisch. Bei der Behandlung des AgCl-Nd. wird seine nicht unerhebliche Löslichkeit in w. W. meist vernachlässigt. 1 l W. löst bei 18° 1,5, bei 34° bereits 2,8 mg AgCl. Man muſs das AgCl also eiskalt filtrieren und auswaschen, sonst trübt sich das Filtrat beim Hinzutreten des ersten w. Waschw., weil das $AgNO_3$ des Filtrats das gel. AgCl niederschlägt. (Z. f. angew. Ch. **17**. 716—17. 27/5. [3/5.] Berlin. II. chem. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

M. E. Pozzi-Escot, *Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen.* Die bisher gebräuchlichen Methoden sind teils langwierig, teils für flüchtige Verbb. unbrauchbar und teils eine für industrielle analytische Laboratorien zu ausgedehnte Einrichtung erfordernd (CARIUSsche Methode). Vf. hat ein bei leichtflüchtigen Verbb. gute Resultate gebendes Verf. gefunden in der Oxydation des S mittels nascierenden Chromylchlorids. Man bringt etwa 1 g der Substanz in einem Kolben von 500 ccm Inhalt mit der 10—15fachen Menge reiner und trockener Chromsäure und etwa 20—25 ccm reiner und möglichst konz. HCl zusammen, schüttelt einige Minuten lebhaft und läſst 20—30 Min. stehen. Nachdem man den Kolben mit einem Rückfluſskühler versehen hatte, bringt man ihn unter einen gut ziehenden Abzug und erhitzt zum Sieden. Nach 10 Min. muſs noch unreduzierte Chromsäure bleiben, die Oxydation ist dann vollständig und aller S in H_2SO_4 übergeführt. Bei direkter Anwendung von reinem Chromylchlorid löst man etwa 1 g der Substanz in wenig Eg., fügt etwa 15 g Chromylchlorid zu und erhitzt gelinde auf dem W.-Bad erst gegen 50°, hierauf $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden, indem man einige ccm reiner, konz. HCl zusetzt. In beiden Fällen reduziert man die verbleibende Chromsäure durch vorsichtigen Zusatz von A., gieſst die grüne Lsg. in 500 ccm W. u. fügt bei 90—100° $BaCl_2$ zu. Man darf bei dieser Best. nur H_2SO_4-freie Chromsäure oder Chromylchlorid anwenden. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 240—41. 29/5. Malzéville. Institut JACQUEMIN. Lab. de Recherches chimiques.) BLOCH.

Chapman Jones, *Nachweis von Chloriden in Gegenwart von Bromiden.* Um kleine Mengen Cl neben Br nachzuweisen, behandelt Vf. das Gemisch der Ag-Verbb. nicht mit NH_3, sondern einer kalten Lsg. von NH_4-Dicarbonat, das in seiner Einw. auf Chlorid und Bromid groſse Unterschiede zeigt. Sind Chloride zugegen, so gibt Ansäuerung mit HNO_3 schon nach wenig Minuten Einw. des Dicarbonats eine Trübung, die bei AgBr allein erst nach sehr langer Einw. beginnt. Um völlig sicher zu gehen, wird zu der einen Hälfte der getrübten Fl. nochmals Ammoniumdicarbonat im Überschuſs gegeben, welches AgCl in wenigen Sekunden auflöst. (Chem. News **89**. 229. 13/5. London. Royal College of Science.) MITTASCH.

J. Ville und **E. Derrien**, *Über die Bestimmung der Chloride im Harn.* Vff. haben die verschiedenen, für die volumetrische Best. der Chloride im Harn vorgeschlagenen Methoden miteinander verglichen und dabei folgendes festgestellt. Das Verf. von FREUND-TÖPFER (Centr.-Bl. f. klin. Med. **13**. 801; C. **92**. II. 757) liefert die gleichen Werte wie das direkte Verf. nach MOHR (ohne vorherige Zerstörung der organischen Substanz), woraus folgt, daſs durch den Zusatz der essigsauren Natriumacetatlsg. die Wirkung der Harnsubstanzen, welche wie die Chloride das $AgNO_3$ fällen oder reduzieren, entgegen den Angaben der beiden Autoren nicht aufgehoben wird. Die Resultate der Verff. von MOHR, DENIGÈS u. LOUBIOU stimmen

fast genau mit den nach dem Verf. von CHARPENTIER (VOLHARD) gewonnenen Zahlen überein. Wenn die D. des Harns 1,010 nicht übersteigt, geben sämtliche Verff. das gleiche Resultat. Man kann also für die Best. der Chloride im Harn sehr wohl das direkte Verf., welches das einfachste und schnellste ist, anwenden, wenn man den Harn so weit verd., daſs die D. 1,010 erreicht, bezw. unter diesen Wert sinkt. Das direkte MOHRsche Verf. läſst sich auch bei jedem Harn von höherer D. anwenden, wenn man von dem erhaltenen Resultat das Prod. aus der Differenz D. (ganze Zahlen) —1010 und dem Faktor 0,07 abzieht. Diese Angaben gelten auch für Eiweiſs- und Zuckerharne, jedoch muſs im letzteren Fall zuvor die D. unter Benutzung der Tabellen von WINDISCH auf die D. der zuckerfreien Harne reduziert werden. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 581—85. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Eugène Sellier, *Über die Bestimmung des Ammoniaks in pflanzlichen Produkten, insbesondere in der Rübe und den Produkten der Zuckerfabrikation und der Brennerei.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Revue générale de Chimie pure et appl. **5**. 325; C. **1902**. I. 419) berichtet Vf. über weitere Verss., zu einer möglichst exakten Best. des NH_3 zu gelangen. Weder die Fällung der Amide mit A., noch die mit Hg-Nitrat, noch die Abscheidung des NH_3 als Phosphormolybdat, noch endlich die Zers. der Amide mit salpetriger S. u die. Best. des hierbei frei werdenden N führte zu brauchbaren Resultaten. (Forts. folgt.) (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. **21**. 1063—71. April. Lab. von A. VIVIEN.) MACH.

Léon Débourdeaux, *Stickstoffbestimmung.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 578—80. 20/5. — C. **1904**. I. 1428.) DÜSTERBEHN.

John Köhler, *Arsenuntersuchungen.* I. *Quantitative Bestimmungsmethode für geringe Arsenmengen in Tapeten, Zeug etc.* Da bei den gewöhnlichen As-Bestimmungsmethoden organische Stoffe leicht mit überdestillieren und die Endtitration stören, ändert Vf. die Methode so um, daſs das Destillat in HNO_3 aufgefangen, eingedampft und mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 alles Organische zerstört wird; alsdann wird das As mit SO_2 reduziert und nach dem Fortdampfen des Überschusses mit $^1/_{500}$-n. Jodlsg. titriert. Die Reduktion wird — bei Ggw. von etwas H_2SO_4 — zweimal bei 60—70° vorgenommen, nach dem Fortdampfen wird mit Dicarbonat neutralisiert. Die vom Vf. und anderen ausgeführten Beleganalysen stimmen sehr gut (Differenz 0,01—0,02 mg As_2O_3). Statt das Destillat in kons. HNO_3 aufzufangen, kann man auch eine $KMnO_4$-Lsg. oder 25 ccm einer 3%igen H_2O_2-Lsg. verwenden, doch muſs man sorgfältig auf vollständige Entfernung alles überschüssigen H_2O_2 achten. — Das Arsen scheint in der Wolle nicht chemisch gebunden zu sein, wie ABENIUS annimmt, da man den gröſsten Teil (83%) durch geeignete Behandlung extrahieren kann. — II. *Kritische Untersuchung der in Schweden geltenden Arsenbestimmungsmethode in Tapeten, Zeug etc.* Vf. zeigt, daſs in den mit Soda-Cyankalium dargestellten Arsenspiegeln niemals der ganze Arsengehalt der Probe vorliegt; der 40—80% betragende Verlust hängt von der angewandten Arsenmenge, der Reduktionsmethode und der Verbindungsform des Arsens ab. Die MARSHsche Probe arbeitet wesentlich besser. Doch dürfte es vorteilhafter sein, den Spiegel zu lösen und das As nach der Methode des Vf. zu bestimmen, als ihn durch Vergleich mit bekannten Spiegeln auszuwerten. (Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi K. Sv. Westk. Akad. **1**. 167—84. 15/4. [10/2.*] Stockholm. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Lacombe, *Neue Methode zur Trennung der Cererden.* Wie Vf. gefunden hat, gelingt mit Hilfe der Mangandoppelnitrate vom Typus $2Di(NO_3)_3 + 3Mn(NO_3)_2 + 24H_2O$ die Entfernung des Samariums noch leichter, als nach der Methode von

DEMARÇAY (Magnesiumdoppelnitrate). Gegenüber dem AUERschen Verf. zur Trennung des Neodyms und Praseodyms besitzt die neue Methode bedeutende Vorteile, indem es gelingt, die Zwischenfraktion auf eine sehr geringe Menge im Verhältnis zu den beiden in reiner Form gewonnenen Elementen zu reduzieren. Eine Trennung des Praseodyms vom Lanthan ist gleichfalls möglich, jedoch können in bezug auf die Schärfe dieser letzteren Trennung noch keine sicheren Angaben gemacht werden. Die Fraktionierung der Mangandidymdoppelnitrate wird am zweckmäfsigsten in HNO_3 von der D. 1,3 ausgeführt. Etwaige Abscheidungen von MnO_2 während der Fraktionierung werden durch einige Tropfen rauchender HNO_3 leicht entfernt. Um Übersättigungen zu vermeiden und eine langsame Kristallisation zu bewirken, sät man mit Vorteil Kristalle des isomorphen Wismutmangandoppelnitrats ein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 570—73. 20/5.) DÜSTERBEHN.

L. L. de Koninck, *Zur Wahl des Oxydationsmittels für Eisenoxydulsalze in Rücksicht auf die titrimetrische Bestimmung oder Trennung von Mangan.* Zur Oxydation dienen Brom, HNO_3, Chlorate oder Permanganate. Für den Gang der Analyse ist es nicht gleichgültig, welches dieser Oxydationsmittel man wählt. Chlorate und Permanganate empfehlen sich hauptsächlich, wenn das Eisen nach der Zinnchlorürmethode bestimmt werden soll; HNO_3, wenn die Trennung des Eisens von Mangan durch die Acetatmethode beabsichtigt ist. Brom ist besonders dann angebracht, wenn gleichzeitig eine Fällung des Mangans nötig wird, wie bei der SCHAFFNERschen oder GALLETTIschen Zinkbestimmungsmethode. Nicht brauchbar dagegen ist Brom, wenn seine vollständige Entfernung nötig wird. Denn beim Kochen verliert das nach der Formel $3Fe_2Cl_4 + 6Br = 2Fe_2Cl_6 + Fe_2Br_6$ gebildete Eisenbromid unter Rückwandlung in Bromür Brom, selbst in stark salzsaurer Lsg. Aus diesem Grunde scheint auch das Verf. von REICHARDT (Arch. der Pharm. [3] **27**. 642), der zur Trennung von Jod und Brom das Jod durch Eisenchlorid in Freiheit setzt und dann abdestilliert, nicht einwandfrei zu sein, da möglicherweise auch Brom frei wird. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **18**. 90—92. Febr. [Jan.] Lüttich. Chem.-anal. Lab. der Univ.) WOY.

G. v. Knorre, *Über die Verwendung des Nitrosonaphtols in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Eisen und Zirkon.* Nach den Arbeiten von DANIEL und LEBERLE (Z. f. anorg. Ch. **34**. 393; C. **1903**. I. 996) mufs die alte Methode von RIVOT (LIEBIGs Ann. **78**. 211) zur Trennung von Fe und Zr als ungenau gelten. Vf. stellte deshalb Verss. an, ob sich diese Trennung nicht mit Nitrosonaphtol ausführen lasse, wiewohl ATKINSON und SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. **17**. 688; C. **95**. II. 844) angegeben haben, dafs Zirkonchlorid durch Nitrosonaphtol teilweise gefällt wird. Diese Beobachtung bestätigt sich durchaus. Gleichgültig, ob man mit oder ohne Zusatz von Salzsäure, ob man in der Kälte oder bei Siedhitze fällt, stets ist dem Ferrinitrosonaphtol Zirkon beigemengt. Bei Zusatz von Oxalsäure wird die Ausfällung des Eisens als Ferrinitrosonaphtol völlig verhindert, bei starker Ansäuerung mit HCl und sofortiger Fällung in Siedehitze läfst sich in Ggw. von Oxalsäure Fe von Zr gut trennen. Im Filtrat ist Zr durch NH_3 fällbar. Es empfiehlt sich jedoch, vorher die organische Substanz durch Kochen mit Kaliumchlorat zu zerstören, daher man einfacher einmal Fe + Zr durch Fällung mit NH_3, gesondert Fe durch Nitrosonaphtol bestimmt und Zr als Differenz berechnet. Jedoch eignen sich schwefelsaure Lsgg. des Zr zu dieser Trennung nicht, da eine Lsg. von Zirkonsulfat beim Verdünnen Neigung zu swl. Ausscheidungen hat. Weinsäure und Tartrate stören die Fällung des Eisens durch Nitrosonaphtol nicht. Vf. schliefst mit einer Zusammenstellung der bisher mit

Nitrosonaphtol ausführbaren Trennungen. (Z. f. angew. Ch. **17**. 641—47. 13/5. u. 676—78. 20/5. [März.] Charlottenburg.) WOY.

C. Hoitsema, *Über eine angebliche Änderung der Volhardschen Silberbestimmung.* Zur Verschärfung der VOLHARDschen Methode der Ag-Best. ist von ROSE (J. Chem. Soc. London **77**. 232; C. **1900**. I. 835) empfohlen worden, die Fl. nahe vor dem Endpunkt der Rk. zu filtrieren und die Analyse im klaren Filtrat zu beenden. Der Umschlag tritt hierbei zwar viel deutlicher sichtbar ein, die Ergebnisse sind aber unrichtig, da, wie Vf. nachweist, der Rhodansilbernd. anscheinend durch Adsorption Silber festhält, das sich auf dem Filter nicht auswaschen läfst. Ebenso wird auch überschüssiges gelöstes Rhodansalz in Berührung mit Rhodansilber teilweise festgehalten. (Z. f. angew. Ch. **17**. 647—50. 13/5. 1904. [24/12. 1903.] Utrecht. Reichsmünze.) WOY.

L. L. de Koninck, *Zur Fällung der Kupferoxydsalze durch Kalilauge.* CLOWES und COLEMAN geben in ihrer quantitativen chemischen Analyse an, dafs grofse Mengen von Alkalinitraten die vollständige Fällung von Kupferoxyd durch Lauge verhindern. Diese Angabe ist nicht richtig. 0,2 g Kupferoxyd werden in 100 ccm W. auch nach Zugabe von 10 g KNO_3 noch vollständig durch KOH ausgefällt. Möglicherweise haben sich CLOWES und COLEMAN dadurch täuschen lassen, dafs sie die Fällung mit einem zu grofsen Überschufs an Lauge vornahmen. In diesem Falle wird nämlich das Kupferoxyd wieder, und zwar mit blauer Farbe gel., selbst bei Abwesenheit organischer Salze. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **18**. 89—90. Febr. 1904. [Dez. 1903.] Lüttich. Chem.-anal. Lab. der Univ.) WOY.

P. Jannasch und **C. Stephan**, *Bestimmung und Trennung des Platins von K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Wo, Co, Ni, Cu, Zn und Cd in ammoniakalischer Lsg. durch Hydrazin.* II. Mitteilung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2377; C. **98**. II. 1033). Zu 0,25—0,3 g reinem Kaliumplatinchlorid in wss. Lsg. (ca. 0,1%) gibt man 5 ccm verd. HCl, 0,5—1 g Hydrazinchlorhydrat und kocht 5 Minuten, bis die Fl. hellgelb geworden ist. Dann setzt man konz. NH_3 zu, bis ein plötzlicher Umschlag in farblos stattfindet. Umrühren ist notwendig. Filtriert wird durch ein doppeltes Filter und ausgewaschen mit 1—5%igem, chlorfreiem HNO_3. Man trocknet und glüht im Platintiegel. K kann im Filtrat leicht bestimmt werden. Die Trennung von Na erfolgt analog mit einer Lsg. von Pt in Königswasser, der NaCl zugesetzt wird. Bei Ca, Ba, Sr stellen sich keine Schwierigkeiten in den Weg, natürlich wird Hydrazinsulfat vermieden. Auch bei Mg genügte einmalige Fällung. Aus einem Gemisch von Manganammoniumsulfat und Kaliumplatinchlorid fällt Pt auch quantitativ. Geringe Mengen durch den Luftsauerstoff abgeschiedenes Mn bringt man durch H_2O_2-haltende HNO_3 in Lsg. Vor der Fällung des Mn im Filtrat mufs das Hydrazin durch HNO_3 oder Br beseitigt werden. Die Trennung von Wo gelingt auch sehr gut. Es ist aber notwendig, hier mit verd. h. NH_3 auszuwaschen. Im Filtrat wurde die Hauptmenge der Wolframsäure durch konz. HNO_3 als gelbes Pulver abgeschieden, der Rest als Chinolindoppelsalz. Trennungsversuche von Molybdän mifslangen, weil immer Molybdän durch NH_3 in einer dem Ferrohydroxyd ähnlichen Form ausgefällt wurde. In Ggw. von Zn fällen nur 40—60% des vorhandenen Pt. Cd hindert in der gleichen Weise. Während Cu durch Hydrazinchlorhydrat in ammoniakalischer Lsg. nicht gefällt wird, scheidet es sich mit Pt zusammen quantitativ ab, läfst sich aber aus dem Nd. mit h. 10%ig. HNO_3 herauslösen. Durch Weinsäure, Citronensäure wird die Mitfällung nicht verhindert. Cyankalium hält aber Cu und Pt in Lsg. Unmöglich war auch, einen nickelfreien Pt-Nd. zu erhalten. Die Trennung gelang aber durch Behandeln mit 10% h. HNO_3.

Ca verhält sich ähnlich wie Cu, fällt zu 90% aus und läfst sich nur durch mehrfache Einwirkungen von HNO_3 vollständig aus dem Pt entfernen. Das Verhalten der Metalle scheint in elektrischen Ursachen begründet zu sein. Während K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Mn der älteren Spannungsreihe gemäfs ausgefällt werden, verhindert Zn, Cd geradezu die Fällung, wird Co, Cu, Ni sogar zu Metall reduziert. Das Verhalten ist vielleicht in der B. von Ammoniakkomplexsalzen begründet. Die Vff. erinnern an die Umkehrung der Stromrichtungen Zn gegen Cu bei Zusatz von KCN. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1980—92. 28/5. [2/5.].) MEUSSER.

R. Amberg, *Elektrolytische Fällung des Palladiums.* Zusammenstellung der früheren Arbeiten. Bei ruhender Kathode findet selbst bei geringer Stromstärke Superoxydbildung statt (in s. und alkal. Lsg.) Die kritische Spannung beträgt 1,25 Volt. Bei schnell rotierender Anode (600—650 Umdrehungen pro Minute) bleibt das Anodenpotential selbst bei verstärkter Stromdichte (anfangs 0,3 Ampère) so niedrig, dafs kein Superoxyd auftritt. Vf. arbeitet bei 60—65° und schlägt das Pd auf unversilbertem Pt nieder; der Nd. haftet fest. Man läfst nach beendeter Fällung unter Strom abkühlen, unterbricht, wäscht und trocknet bei 130—140°. Die „kritische Spannung" bleibt bei allen Rotationsgeschwindigkeiten 1,25 Volt. Vf. bestimmt nach der beschriebenen Methode das Atomgewicht des Pd. (Z. f. Elektrochemie **10**. 386—387. 3/6. [9/5.] Elektrochem. Lab. Technische Hochschule. Aachen.) W. A. ROTH-Berlin.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 6b. Nr. 152136 vom 27/9. 1902. [10/6. 1904].

Reinhold Kusserow, Berlin, *Verfahren zur Verbesserung der Maisch- und Gärführung mittels unterschwefligsaurer Salze.* Die gleichen guten Wirkungen wie mit Eisenoxydulsalzen gemäfs Pat. 143073 (vgl. C. **1903**. II. 228) werden nun auch erhalten, wenn man dem Maisch- oder Nachschwänzwasser oder auch der Maische selbst einen Zusatz von *unterschwefligsauren Salzen* gibt.

Kl. 8k. Nr. 152471 vom 13/5. 1902. [17/6. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 150465 vom 18/4. 1902; vgl. C. **1904**. I. 1184.)

William Henry Perkin jr. und **Whippe Brothers & Tod ltd.**, Manchester, *Verfahren zum Behandeln von Rohbaumwolle, baumwollenen Gespinsten oder Geweben.* Das Verf. des Hauptpat. kann nun auch dahin abgeändert werden, dafs man die mit einer Lsg. eines zinnsauren Salzes durchtränkten Stoffe anstatt mit einem l. Metallsalz zur Fällung des Zinnoxyds nach dem Trocknen mit einem Ammoniumsalz in der Wärme behandelt.

Kl. 10. Nr. 152682 vom 16/10. 98. [18/6. 1904].

Heinrich Hempel, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Hartspiritus unter Verwendung von verseiftem Hammel- oder Hirschtalg.* Als Zusatz zu Spiritus, um denselben in *Hartspiritus* zu verwandeln, wird *verseifter Hammel-* oder *Hirschtalg* verwendet, dem vor der Verseifung *Stearinsäure* (etwa $12^1/_2$%) zum Zweck der Anreicherung dieses in dem Talg bereits enthaltenen Körpers zugesetzt ist. Dieser Hartspiritus soll nur wenig Zusatz fester Bestandteile benötigen und daher beim

Verbrennen nur einen ganz geringen Rückstand hinterlassen, der sich als schwaches Häutchen, ohne aufzukochen, am Boden des Verbrennungsgefäßes niederschlägt.

Kl. 12e. Nr. 152473 vom 15/4. 1903. [13/6. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 130359 vom 29/1. 1901.)

A. Holle & Cie., Düsseldorf, *Verfahren, um eine starke Oxydation von Flüssigkeiten herbeizuführen, bezw. zur Ausscheidung von Niederschlägen durch Oxydation.* Nach dem Verf. des Hauptpat. wird die zu oxydierende Fl. durch eine schnell rotierende Centrifuge mit gelochtem Centrifugenkorb gegen eine rauhe Ummantelung geschleudert; zur Erhöhung der Wirkung wird nunmehr an Stelle der rauhen Ummantelung eine solche verwendet, welche aus einem engen Sieb besteht, gegen welches die zu oxydierende Fl. aus dem Centrifugenkorb geschleudert wird. Durch das enge Sieb wird eine noch feinere Verteilung der Fl. als durch die rauhe Ummantelung herbeigeführt. Der Teil der Fl., welcher gegen den vollen Teil des Siebmantels trifft, spritzt zurück, während der andere Teil in ganz feiner Verteilung durch die Öffnungen hindurchtritt, so daß sich die zerstäubte Fl. teils vor, teils hinter dem Siebe befindet und in innige Berührung mit dem Sauerstoff der Luft gelangt. Das Sieb kann beliebiger Art sein, und es können auch mehrere Siebe konzentrisch angebracht werden, welche gleicher oder verschiedener Art sind.

Kl. 12i. Nr. 152173 vom 7/6. 1903. [27/5. 1904].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von hochkonzentriertem, chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd.* Das neue Verf. beruht auf der Erkenntnis, daß die Ggw. von *Natriumsulfat* der Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd durch Dest. seiner wss. Lsg. nicht schädlich ist; die Darst. des hochkonzentrierten Wasserstoffsuperoxyds geschieht demnach durch direkte Destillation der bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumsuperoxyd erhaltenen Lösung. Während man früher nur die sorgfältig gereinigten und dadurch sehr verd. Laugen destillieren konnte, verwendet man nun ein hochkonzentriertes Rohprod., welches direkt der Dest. unterworfen wird und sofort ein sehr hochkonzentriertes, haltbares Prod. liefert. Bisher erschien es als absolut untunlich, Wasserstoffsuperoxyd bei Ggw. von solchen Mengen Fremdkörpern zu destillieren, und es bedurfte stets der sorgfältigsten und kostspieligsten Verff., das Wasserstoffsuperoxyd vorher möglichst von jedem Fremdkörper zu befreien.

Kl. 12i. Nr. 152194 vom 25/4. 1902. [28/5. 1904].

Chemische Fabrik C. A. Propfe & Co., Hamburg, *Verfahren zum Zerpulvern und Reinigen von Flußspat.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß viele reine Flußspatsorten bei schnellem Erhitzen unter Vermeidung der Schmelztemperatur zu einem feinen Pulver zerfallen, wobei die zurückbleibenden festen Stücke meist aus den geläufigen Verunreinigungen des Flußspats, wie Kieselsäure, Eisen, Gips, Kalkspat u. dgl., bestehen, so daß man durch einfaches Absieben des feinen Pulvers von den gröberen Teilen gleichzeitig ein reines Flußspatpulver herstellen kann.

Kl. 12i. Nr. 152257 vom 9/1. 1903. [3/5. 1904].

Carl Dreher, Freiburg (Baden), *Verfahren zur Abscheidung der Titansäure aus Gemischen derselben mit Eisen, Aluminium und anderen Metallen.* Titan kann man von den es begleitenden Metallen, wie Eisen, Aluminium etc., bekanntlich dadurch trennen, daß man die schwefelsaure Lsg. unter Zusatz von Reduktionsmitteln (insbesondere schweflige S.), welche die Oxydation des Eisens zu oxydischen Sulfaten und damit seine Fällung als basische Sulfate verhindern sollen, kocht. Es fällt dann das Titan als *Metatitansäure*, $TiO(OH)_2$ aus, während Eisen, Aluminium etc.

als Sulfate gelöst bleiben. Diese Trennungsmethode ist jedoch bei sehr reichlichem Vorhandensein der das Titan begleitenden Metalle, besonders von Eisen, im Grofsen nicht rationell durchführbar, da die Titansäure immer stark mit Eisen verunreinigt ausfällt, was eine mehrmalige Reinigung in gleicher Weise notwendig macht. Die Trennung der Titansäure von den Begleitmetallen, besonders Eisen, erfolgt nun bedeutend leichter, wenn man auf die saure Lsg. des Rohstoffs in einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure (oder Alkalibisulfat), Salzsäure oder Flufssäure, oder in einer organischen S., wie Oxalsäure, solche Metalle (Zinn, Zink, Eisen, Natriumamalgam etc.) einwirken läfst, welche mit der S. der Lsg. unter Salzbildung Wasserstoff liefern, oder wenn man die saure Titanlsg. der Elektrolyse an der Kathode unterwirft, wobei gleichfalls Wasserstoff erzeugt wird. Bei Anwendung von Eisen als Reduktionsmittel erhitzt man zweckmäfsig, um die Reduktion einzuleiten, während bei Anwendung von Zink und Natriumamalgam gelindes Erwärmen genügt. Bei Anwendung der kathodischen Reduktion arbeitet man am besten kalt oder nur lauwarm. Es wird bei dieser Arbeitsweise die Titansäure in eine niedrigere Oxydationsstufe (Oxydul) übergeführt, in welcher Form alles Titan schon aus schwachsaurer Lsg., also nach annähernder Neutralisierung der Fl., als bläulicher Nd. ausfällt, der an der Luft oder durch Oxydationsmittel leicht wieder in die weifse Oxydationsstufe übergeht. Eisen oder andere Metalle fallen dabei weder als Metall, noch in oxydischem Zustande aus, so dafs eine Wiederholung des Trennungsprozesses nicht erforderlich ist. Das neue Verf. hat gegenüber der Verwendung anderer Reduktionsmittel, wie schweflige S., den weiteren Vorzug, dafs man die Titansäure in hydratischem, also leicht wieder l. Zustande gewinnt, während es nach der bisher üblichen Scheidungsmethode, also unter Anwendung von schwefliger S. etc. als Reduktionsmittel, als unl. Metasäure erhalten wird. Anstatt nach beendeter Reduktion mit Alkali oder dgl. zu neutralisieren, kann man auch Stoffe zusetzen, welche, wie die Salze der schwefligen S., Essigsäure, Ameisensäure, die angewendete S. durch Umsetzung mit ihr binden, das Titanoxydul aber nicht zu lösen vermögen.

Kl. 12k. Nr. 151980 vom 22/10. 1902. [21/5. 1904].

Christoph Kremer, Frankfurt a. M., *Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern durch Einblasen eines heifsen Luftstromes.* Die von ihren Schwimm- u. Sinkstoffen befreiten u. in einem luftdicht verschlossenen Mischgefäfs mit Kalkmilch versetzten und durch abwechselndes Auf- u. Abwärtsbewegen längere Zeit in den Mischgefäfsen zurückgehaltenen Kanalwässer werden der Destillationsblase, und darin liegt der Schwerpunkt des neuen Verf., in der Weise zugeführt, dafs dieselben durch in dieser etagenförmig angeordnete, mit Heizflächen wechselnde Siebe regenförmig verteilt von einer Etage zur anderen niederfallen, während durch zwischen je zwei Etagen rings um die Blase führende Röhren heifse Luft durch die tropfenförmig fallende Fl. hindurch, und zwar senkrecht zur Fallrichtung nach dem im Mittelpunkt befindlichen Gasabzug geblasen wird. Hierdurch wird die Stofswirkung verstärkt und durch die durch dieselbe hervorgerufene Zerreifsung der Tropfen die Berührungsfläche des h. Luftstromes mit den Abwassertropfen vergröfsert, dessen Folge eine sehr energische Ammoniakentziehung ist.

Kl. 12n. Nr. 152018 vom 12/9. 99. [25/5. 1904].

Thomas Macalpine, London, *Verfahren zur Herstellung einer leicht Sauerstoff abspaltenden Manganverbindung.* Eine beim Erwärmen Sauerstoffabgebende Manganverb. wird dadurch erhalten, dafs eine durch Auflösen eines oder mehrerer Alkalien oder Suspendierung einer der alkal. Erden in W. hergestellte Lsg., bezw. Emulsion mit Acetylengas gesättigt, in diese mit Gas gesättigte Alkalilsg., bezw. -emulsion unter fortgesetzter Einleitung von Acetylengas langsam eine wss. Kaliumper-

manganatlsg., und zwar mit Vermeidung eines Überschusses an Permanganat, eingegossen und schliefslich die ausgefällte Manganverbindung durch Filtrierung gesammelt wird.

Kl. 12e. Nr. 150495 vom 6/11. 1902. [20/6. 1904].

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Gewinnung eines Terpenalkohols $C_{10}H_{18}O$ aus Petitgrainöl.* Das im Neroliöl aufgefundene *Nerol*, $C_{10}H_{18}O$ (A. Hesse und O. Zeitschel, J. f. pr. Chem. [2] **66**. 502; C. **1903**. I. 517), kann auch aus dem billigeren *Petitgrainöl* gewonnen werden. Das Verf. besteht darin, dafs man die primären Alkohole, welche in den verseiften, von Linalool- u. Terpenfraktionen abgetrennten Anteilen des Petitgrainöls enthalten sind, durch Einw. von Phtalsäureanhydrid oder von anderen Anhydriden zweibasischer SS. in ihre sauren Ester überführt und nach vorausgegangener Reinigung aus denselben durch Verseifen mit Alkalien geraniolhaltiges Nerol (etwa 40% Nerol u. 60% Geraniol) abscheidet. Letzteres wird entweder im Vakuum oder mit Wasserdampf rektifiziert oder behufs Abscheidung des gröfsten Teiles des Geraniols zunächst mit Chlorcalcium behandelt u. dann im Vakuum oder mit Wasserdampf rektifiziert. Die Ausbeute an gereinigtem Nerol beträgt etwa 2—3% vom Gewicht des Petitgrainöls. Nerol ist optisch inaktiv, siedet unter 760 mm Druck bei 225—226°, bei 25 mm bei 125°, besitzt das D_{15}. 0,880. addiert 4 Atome Brom und gibt mit Chlorcalcium unter gewöhnlichen Bedingungen keine feste Verb. Es ist vom Geraniol auch geruchlich charakteristisch unterschieden durch seinen frischen und besonders in der Verdünnung aufserordentlich feinen Rosengeruch, weshalb es für die Herst. von Blumengerüchen geeignet erscheint.

Kl. 12e. Nr. 151597 vom 14/3. 1903. [21/5. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylcyanamid.* Die in der Methylengruppe durch Metalle substituierten *Cyanessigester*, wie Natrium- und Kaliumcyanessigester, reagieren sehr glatt mit *Cyanamid* unter B. von Alkalimetallverbb. des *Cyanacetylcyanamids*, $(CN)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CN$. Das freie Cyanacetylcyanamid kristallisiert aus Ä. in prismatischen Kristallen, F. 93° (unter Zers.), ll. in A., Ä. und W.; gibt mit Alkali neutral reagierende, salzartige Verbb., die das Alkali in der Methylengruppe enthalten. Das Cyanacetylcyanamid ist von technischem Wert, da es als Ausgangsmaterial zur Darst. von Pyrimidinderivaten dienen kann.

Kl. 12e. Nr. 151864 vom 18/1. 1901. [9/6. 1904].

Alfred Wohl, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Acetylchlorid.* Zwecks Herst. von *Acetylchlorid* läfst sich die Umsetzung von *Calciumacetat* mit *Sulfurylchlorid* annähernd glatt leiten, wenn man die Komponenten einem andauernden Mahlprozefs bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur unterwirft; die besondere Wirkung der mechanischen Behandlung beruht darauf, dafs beim Zusammenbringen von essigsaurem Kalk und Sulfurylchlorid eine Doppelverb. entsteht. Die Umsetzung zu Acetylchlorid und Calciumsulfat tritt dann erst allmählich ein, wenn die primär entstandene Doppelverb. mit dem übrigen essigsauren Kalk immer von neuem wieder in innigste Berührung gebracht wird. Dazu aber bedarf es einer zerkleinernd wirkenden Mischvorrichtung, z. B. eines Kollerganges oder einer Kugelmühle. Die aus Sulfurylchlorid u. einem Teil des Calciumacetats zunächst entstehende Doppelverb. gibt an Bzl. u. dgl. kein Sulfurylchlorid ab, und beim Erhitzen liefert sie keine erheblichen Mengen von Acetylchlorid, wenn nicht vor dem Erhitzen die Umsetzung der Doppelverb. mit Calciumacetat durch die erwähnte mechanische Behandlung herbeigeführt wird.

Kl. 12e. Nr. 151880 vom 21/11. 1902. [24/5. 1904].

Nicolaus Zelinsky, Moskau, *Verfahren zur Gewinnung von organischen Säuren, insbesondere Fettsäuren aus Rohnaphta, bezw. deren Fraktionen.* Das Verf. zur Gewinnung von organischen SS., insbesondere *Fettsäuren*, aus Rohnaphta, bezw. deren Fraktionen besteht darin, daſs dem durch Chlorieren der *Erdölfraktionen* erhaltenen, in wasserfreiem Ä. gelösten Gemisch Magnesium unter Zusatz eines katalytischen Mittels (z. B. Jod, Jodmethyl, Aluminiumhalogenverbb., Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff) zugefügt wird, worauf unter Abkühlung trockne Kohlensäure eingeleitet wird, unter deren Einw. komplexe magnesiumorganische Verbb. entstehen, die bei der Zers. mit angesäuertem W. wss. Lsgg. der Magnesiumsalze der organischen SS. liefern. Bei diesem Verf. erzielt man bis zu 60% der theoretischen Ausbeute. Die zwischen 115—120° siedende Fraktion des Erdöls liefert z. B. beim Chlorieren ein Gemisch der Chloride $C_8H_{17}Cl$ u. $C_9H_{19}Cl$ vom Kp. 167—170°, das in ein Gemisch der SS. $C_8H_{17}\cdot CO\cdot OH$ und $C_9H_{19}\cdot COOH$ (Kp_{12}. 128—132°) übergeführt wird. Die Erdölfraktion 88—85° gibt eine cyklische Fettsäure $C_7H_{12}O_2$, Kp_{14}. 121—122°, die Fraktion 100—105° eine S. $C_8H_{14}O_2$, Kp_{14}. 129—130°.

Aus russischem *Naphta-Gasolin*, Kp. 28—40°, D^{26}. 0,6266, wird von dem gewonnenen Chlorid der zwischen 80—110° siedende Teil nach dem vorbeschriebenen Verf. behandelt, u. es entsteht vorwiegend *Isocapronsäure*, Kp. 197—198°, D^{18}_4. 0,9290, den Konstanten nach *β-Methyläthylpropionsäure*, $C_6H_{12}O_2$. Aus *Pentan* „KAHLBAUM“ Kp. 27—29°, $D^{14,5}_4$. 0,6238, erhält man vorwiegend $C_5H_{11}Cl$ mit dem Kp. 94 bis 96°, u. aus diesem nach dem Verf. gleichfalls *Isocapronsäure*, Kp. 196°, D^{18}_4. 0,9288, Aus *Naphtabenzin*, Kp. 80—82°, D^{19}. 0,745—0,750, erhält man ein bei 141—143° siedendes Chlorid, aus welchem man nach dem Verf. *Hexahydrobenzoesäure*, Kp. 231 bis 232°, erhält, und zwar in solcher Reinheit, daſs sie in der Kälte kristallinisch erstarrt. Die Kristalle schmelzen bei 29—30°. Aus *Naphta-Benzin*, Kp. 71—79°, D^{20}. 0,7297, das seinem Kp. nach Hexan, Methylpentamethylen und Hexamethylen enthält, erhält man dementsprechend ein Chlorid, das sich als ein Gemisch der Derivate dieser drei KW-stoffe darstellt. Während der bei 140—143° siedende Anteil des Chlorids nach dem Verf. fast nur *Hexahydrobenzoesäure* liefert, ergibt das bei 130—140° siedende Chlorid ein Gemisch der SS.: *Heptylsäure* ($C_7H_{14}O_2$), *Methylcyklopentancarbonsäure* und *Cyklohexancarbonsäure* (Hexahydrobenzoesäure), $C_7H_{12}O_2$, mit einem Kp. des Gemisches von 216—225°.

Kl. 12e. Nr. 152012 vom 18/12. 1902. [25/5. 1904].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von p-Aminoacetylphenylglycin aus Acetylphenylglycin.* Man gelangt zum p-Aminoacetylphenylglycin, wenn man *Acetylphenylglycin* in konzentriert schwefelsaurer Lsg. nitriert und die erhaltene Nitroverb. reduziert. Bei Abwesenheit von Schwefelsäure kann man Acetylphenylglycin nicht nitrieren (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2585) *p-Nitroacetylphenylglycin* kristallisiert aus Eg. in blaſsbräunlichen Blättchen, F. 191—192°; l. in h. A., sll. in h. Eg., fast unl. in k. W.; Lsg. in wss. Alkalien blaſsgelblich. Bei der Reduktion mit Eisen und verd. Essigsäure entsteht *p-Aminoacetylphenylglycin*, dessen Menge durch Titration mit Natriumnitritlsg. ermittelt werden kann. Die Diazoverb. ist blaſsgelblich gefärbt, ll. in W. und liefert beim Kombinieren mit 1,8-Dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure einen Wolle karmoisinrot färbenden Farbstoff, der beim Kochen mit Alkali in ein Wolle lebhaft bläulichviolett färbendes Prod. übergeht. Das p-Aminoacetylphenylglycin ist in W. auſserordentlich ll., so daſs es bisher in nennenswerter Menge nicht abgeschieden werden konnte. Die Lsg. ist indes zur Darst. von Farbstoffen direkt geeignet.

Kl. 12e. Nr. 152063 vom 18/2. 1902. [6/6. 1904].

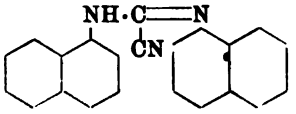
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur elektrolytischen Oxydation organischer Substanzen.* Das Verf. besteht darin, dafs die Oxydation organischer Substanzen im elektrolytischen Bade bei Anwesenheit von *Cerverb.* in saurer Lsg. vorgenommen wird. Die Cerverb. wirkt hierbei als Sauerstoffüberträger, indem das an der Anode erzeugte Cerisalz seinen Sauerstoff sofort an die anwesende organische Substanz abgibt, dabei in Cerosalz übergeht, das durch die Wirkung des elektrischen Stromes immer wieder oxydiert wird. Infolge der auch in grofser Verdünnung überaus kräftigen Oxydationswirkung des Cerisalzes braucht man nur sehr geringe Mengen der Cerverb. im Elektrolyten zu haben; da ferner die Menge des Cerisalzes im Verhältnis zum Cerosalz sehr gering bleibt — der Elektrolyt ist bei gut geleiteten Operationen bis gegen Ende farblos —, so ist auch die Stromausnutzung trotz Weglassung des Diaphragmas sehr günstig. In vielen Fällen ist es weiterhin gar nicht notwendig, den zu oxydierenden Körper in Lsg. zu haben, es genügt, wenn er durch energische Bewegung im Elektrolyten fein verteilt ist. Ist nun auch das entstandene Oxydationsprod. unl., so kann man durch zweckentsprechende Anordnung der Verss. denselben Elektrolyten für eine theoretisch unbegrenzte Anzahl von Operationen verwenden, u. da sehr verdünnte Cersalzlsgg. verwendet werden können, so sind auch die praktischen Verluste an Cersalz aufserordentlich gering.

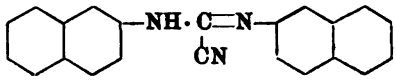
Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Oxydation von Anthracen, Naphtalin und Phenanthren. Die Suspension von *Anthracen* in einer 2%igen Lsg. von Cerosulfat in 20%iger Schwefelsäure wird bei 80—90° (gegen Schlufs etwa 100°) durch den elektrischen Strom bei einer Spannung von 2,8—3,5 Volt u. einer Stromdichte bis zu 5 Ampère pro qm nahezu quantitativ zu *Anthrachinon* oxydiert. *Naphtalin* liefert je nach der Versuchsdauer bei 40—60° u. einer Stromdichte von 1—2 Ampère pro qm *Naphtochinon* oder *Phtalsäure*; als Anode dient die verbleite Gefäfswand, als Kathode ein beliebiges unl. Metall, zweckmäfsig in der Form eines Rührers. Aus *Phenanthren* erhält man zunächst *Phenanthrenchinon*, dann *Diphensäure*, schliefslich *Bensoesäure*.

Kl. 12p. Nr. 152019 vom 9/11. 1902. [16/5. 1904].

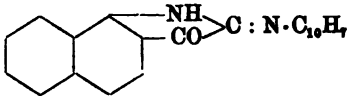
Camille Dreyfus und **Henry Dreyfus**, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines α-Naphtalids des α-Naphtisatins und eines β-Naphtalids des β-Naphtisatins.* Nach der Patentschrift 113 980 (C. **1900**. II. 929) läfst sich das α-Isatinanilid aus dem Thiamid des Hydrocyancarbodiphenylimids durch Eintragen in erwärmte Schwefelsäure darstellen. Es wurde gefunden, dafs die Thiamide der α- u. β-Hydrocyancarbodinaphtylimide sich auf die gleiche Weise in die entsprechenden α-substituierten Naphtisatine überführen lassen. Der Ringschlufs erfolgt hier leichter, indem die Thiamide der Naphtalinreihe beim Eintragen in konz. Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise in die entsprechenden α-substituierten Naphtisatinderivate übergehen. Im Verlaufe der Unterss. hat sich nun ergeben, dafs die α- und β-Hydrocyancarbodinaphtylimide sich durch Eintragen in konz. Schwefelsäure direkt in die entsprechenden α-substituierten Naphtisatinderivate überführen lassen. Die B. der Isatinderivate erfolgt bei der β-Verb. schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei der α-Verb. ist es angezeigt, in erwärmte Schwefelsäure einzutragen. Wenn die Einw. der Schwefelsäure zu lange dauert, oder wenn die Temperatur zu hoch gehalten wird, entstehen mitunter in Soda l. Prodd. Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Hydrocyancarbodinaphtylimide können dargestellt werden durch wechselseitige Einw. von basischen Bleisalzen u. Cyanalkalien auf die entsprechenden α- u. β-Dinaphtylthioharnstoffe. *α-Hydrocyancarbodinaphtylimid* (I.) kristallisiert aus Bzl. in gelb gefärbten Kristallen, F. 150°; *β-Hydrocyancarbodinaphtilimid*

(II.) ist eine hellgelbe Substanz, F. 166°. Aus α-Hydrocyancarbodinaphtylimid ge-

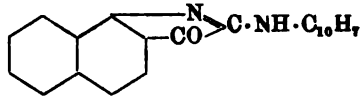
I. 

II. 

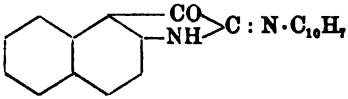
winnt man in der angegebenen Weise α-substituiertes *α-Naphtalid des α-Naphtisatins:*



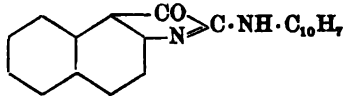
oder:



beim Eingiefsen der schwefelsauren Lsg. in Eiswasser als violett- bis rotbraunen Nd., der mit Sodalsg. zers. wird; beim Erhitzen mit Mineralsäuren entsteht *α-Naphtisatin.* Das aus β-Hydrocyancarbodinaphtylimid dargestellte α-substituierte *β-Naphtalid des β-Naphtisatins:*



oder:



ist in A. und Bzl. mit rotbrauner Farbe l.; sein F. liegt über 180°; beim Erhitzen mit Mineralsäuren entsteht *β-Naphtisatin*, dessen alkoh. Lsg. durch Kalizusatz intensiv violett gefärbt wird u. beim Erhitzen wieder schwach gelb wird, während das entsprechende α-substituierte β-Naphtalid des β-Naphtisatins mit Kali eine intensive Grünfärbung gibt, die beim Erhitzen nicht mehr verschwindet.

Bibliographie.

Noelting, E., und **Lehne**, A., Anilinschwarz und seine Anwendung in Färberei und Zeugdruck. 2., völlig umgearbeitete Auflage. Berlin 1904. gr. 8. V u. 178 SS. mit 13 Figuren und 32 Mustern. Leinenband. Mark 8.

Phillips, H. J., Gold Assaying. Practical handbook. London 1904. 8. wits illustrations. cloth. Mark 7,80.

Petit, P., Brasserie et Malterie. Paris 1904. gr. in 8. VII et 355 pg. av. 89 figures. toile. Mark. 10.

Le **Radium**. Publication mensuelle. Directeur: **H. Fargas**. Paris. 4. av. figures. — Année I: 1904 (12 nos.). Mark 6.

Realencyklopädie der gesamten Pharmazie. Handwörterbuch für Apotheker, Ärzte und Medizinalbeamte. Begründet von E. Geissler u. J. Möller. 2., gänzlich umgearbeitete Auflage, herausgegeben von **J. Möller** u. **H. Thoms**. (In ca. 10 Bänden.) Band II. Wien 1904. gr. 8. II und 720 SS. mit Abbildungen. Jeder Band Mark 18.

Sidersky, D., Essais de Combustibles. Paris 1904. 8. 185 pg. av. 15 figures. Mark 2,50.

Snyder, H., The Chemistry of Plant and Animal Life. New-York 1903. 12. XVII and 406 pg. cloth. Mark 7.

Schluſs der Redaktion: den 20. Juni 1904.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissipatorische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 8 Mark.

In der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser ein Verfahren, mittels dessen er selbständig neue, bisher noch nie betretene Wege einschlägt, um die in den Körpern liegenden Naturkräfte zur Erreichung höchstmöglicher chemischer wie physikalischer Effekte derart zu entwickeln, dafs diese mit der denkbar gröfsten Geschwindigkeit zum erstrebten Ziele führen müssen.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Viennent de paraître

Oeuvres complètes

de

J. C. Galissard de Marignac

publiées par **E. Ador.**

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

(I vol.: LVI et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. vol.: 839 pages avec 7 planches.)

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

Les mémoires originaux de C. de Marignac (— sur les poids atomiques des corps simples, recherches cristallographiques, sur la chaleur spécifique des solutions salines etc. —) publiés à l'origine principalement dans les Archives des sciences physiques et naturelles de Genève, dans les Annales des Mines, dans les Annales de Chimie et de Physique etc., sont peu accessibles aux recherches des Chimistes, c'est pourquoi à la demande de plusieurs savants, ils ont été réunis en volumes.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild

im Auftrage der Deutschen Chem. Gesellschaft verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in -8 mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.

16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 1

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihr Eigenschaften und ihrer Bedeutung.

77 Seiten. gr. 8. 1896.

Preis 2 Mark.

J. Plateau,

Statique expérimentale et théorique des Liquides

soumis aux seules forces moléculair

2 volumes.

(450 et 494 pgs.), gr. in -8, avec figures. 18

Ermässigter Preis 8 M. (statt 15 frcs.)

R. Friedländer & Sohn in Berlin

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Eleme

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 Mark.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Hähne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt

(über 5000 Stück geliefert)

Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.

Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electro chemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um de Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährende Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschlan und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berl

Nr. 2.
S. 73—168.

1904. Bd. II.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wesin (N.), Valenz der Elemente 73.
Koppel (J.), Allotrope Modifikationen der Elemente 73.
v. Jüptner (H.), Physikalische Chemie und chemische Industrie 73.
Bakker (G.), Theorie der Kapillarität 74.
Sebor (J.), Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine halbdurchlässige Membran 74.
Warburg (E.) und Greinacher, Ursache des Voltaeffekts 74.
Jones (H. C.), Maximum in den Krauschen Kurven der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen 75.
Stieglitz (J.) u. Derby (I. H.), Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmethoden 75.
Vaillant (P.), Dichte wss. Salzlsgg. als eine additive Eigenschaft und Existenz hydratisierter Ionen 75.
Moreau (G.), Thermische Ionisierung von Salzdämpfen 76.
Wilson (C. T. R.), Ionisierung der Luft 76.
Duhem (P.), Gesetz von Regnault 76.
Baudouin (A.), Elektrische Osmose in Methylalkohol 76.
Becquerel (J.), Gleichzeitige Aussendung von n- u. n_1-Strahlen 76.
Nasini (R.), Pellini u. Anderlini, Radioaktive Substanzen in Beziehung zur Ggw. von He 77.
Bonacini (C.), Ursprung der von radioaktiven Substanzen ausgestrahlt. Energie 77.
Riesenfeld (E. H.), Radioaktive Stoffe 78.
Meyer (St.) und v. Schweidler (E. R.), Einfluſs von Temperaturänderungen auf radioaktive Substanzen 78.
Bichat (E.), Von den n-Strahlen bewirktes, der Phosphoreszenz analoges Phänomen 78.
Reinganum (M.), Beziehungen der Serienspektren zum Atomvolumen 78.
Batschinski (A.), Thermische Eigenschaften der Stoffe 79.
Aso (K.), Labilität der Enzyme 79.

Anorganische Chemie.

Clement (J. K.), B. des Ozons bei hoher Temperatur 79.
Vonwiller (O. U.), Dielektrizitätskonstante des W. 80.
Ramsay (Sir W.) und Soddy (F.), Helium aus Radium 80.

Kunz (L.), Spez. Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen 81.
Berthelot, Beschaffenheit des verflüchtigten Kohlenstoffs 81.
Moissan (H.) u. Siemens (F.), Kristallin. Siliciummodifikation 81.
Lumière (A. und L.) und Seyewetz (A.), Veränderung des Kaliummetabisulfits und des Natriumbisulfits an der Luft 82.
Reichard (C.), Einw. des pikrinsauren Natriums auf Natriumcarbonatlsgg. 82; des Natriumnitroprussids auf Alkalien etc. 82.
Brauner (B.), Salze der komplexen Cerischwefelsäuren mit den Elementen der seltenen Erden 83.
Sterba (J.), Ceriumverbb. 84.
Urbain (G.) und Lacombe (H.), Darst. der Samarerde u. Atomgewicht des Sa 85.
Hauser (O.), Basisches Zirkonsulfat 85.
Weinland (R. E.), Koch (A.) u. Plieninger, Aus dem grünen Chromchlorid(bromid)hydrat durch Silbersalze fällbare Chlormengen 85.
Moissan (H.) u. Kousnetzow (A.), Chromwolframdoppelcarbid 87.
Reichard (C.), Einw. salpetrigsaurer Alkalien auf Nickelsalze 87.
Harrison (E. Ph.), Ausdehnungskoeffizient von reinem Nickel 87.
Runge (C.) u. Precht (J.), Funkenspektrum des Ra 87.
Boltwood (B. B.), Ra in Uranverbb. 88.
Ackroyd (W.), Einw. von Radiumstrahlen auf die Halogenide der Alkalimetalle 88.
Spelta (E.), Einw. von Sulfurylchlorid auf Metalloxyde 88.
Morley (E. W.), Dampfdruck des Hg 89.
Hanriot, Kolloidale Silber 89.
Fischer (F.), Anodisches Verhalten von Kupfer und Aluminium 89.
Granger (A.), Kadmiumarsenid 90.
Elbs (K.) und Thümmel (H.), Anodisches Verh. von Zinn, Antimon und Wismut 90.
Cohen (E.), Zinn, phys.-chem. Studien 91.
Berthelot (D.), F. des Goldes 91. — Chemischer Einfluſs des Lichtes: Einw. von Salzsäure auf Platin und Gold 91.
Howe (J. L.), Ruthenium. Chloride 91.
Moissan (H.) u. Manchot (W.), Ruthenium silicid 93.
Pécheux (H.), Sn-Al-Legierungen 93.

Organische Chemie.

Locquin (R.), Charakterisierung der Fettsäuren 93.
Stieglitz (J.) und Upson (H. T.), Molekulare Umlagerung der Aminophenylalkylcarbonate 94.
Reverdin (F.), Dresel (A.) u. Delêtra (E.), Chlordinitrotoluol, $C_6H_2CH_3{}^1Cl^2NO_2{}^4NO_2{}^6$, u. das Chlortrinitrotoluol, $C_6H \cdot CH_3Cl(NO_2)_3$ (1, 3, 2, 4, 6) 95.
Bödtker (E.), B. der Chloraniline 95.
Lemoult (P.), Einw. von PCl_3 auf primäre cyklische Amine in der Siedehitze 96.
Freundler (P.), Isomerie des Dibenzanilids 96.
Meunier (L.), Diazoaminoverbb. 96.
Vignon (L.), Kuppelungsgrenze des Diazobenzols und Phenols 96.
Freundler (P.), Benzoylierung in Ggw. von Pyridin 97. — Anwendung des Pyridins zur Darst. von Aminoderivv. 97.
Winter (W. P.), Darst. v. Thiophenol 98.
Taboury (F.), Einw. von Schwefel auf die Organomagnesiumverbb. der im Kern dihalogensubst. aromatisch. KW-stoffe 98.
Juillard (P.), Erythrin 98.
Bogert (M. T.) u. Beans (H. T.), m-Aminobenzonitril u. Derivv. 100.
von der Heide (C.), Diazoessigester und Systeme mit konjug. Doppelbindungen 104.
Schmidt (E.), Citropten 105.
Sabatier (P.) und Senderens (J. B.), Direkte Hydrierung der Homologen des Anilins 105.
Genvresse (P.), Einw. des Paraformaldehyds auf die Sesquiterpene 106.
Haller (A.), Darstellungsweise der Alkyl- und Alkylidenderivv. der cyklischen Ketone. Darst. der Alkylmenthone 106.
Weis (E.), Ladanum 106.
Easterfield (Th. H.) und Bagley (G.), Konstitution der Abiëtinsäure 107.
Herzig (J.), Reduktion des Triphenylcarbinols 107.
Wheeler (H. L.) u. Johnson (T. B.), Isomerie in der Amidinreihe. Diphenylbenzenylaminoamidin und Phenylbenzenylphenylaminoamidin 108.
Lauth (Ch.), Alkaliechte Triphenylmethanfarbstoffe 109.
Pelet (L.) und Redard (W.), Diazoaminofuchsin und das Diazoaminorosanilin 109.
Consonno (F.), Nitrohalogenderivv. des Benzophenons 110.
Morgan (G. Th.), Micklethwait (F. M. G.) und Winfield (H. B.), 4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin und ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure 111.
Ehrlich (P.) und Herter (C. A.), Verwendungen der Naphtochinonsulfosäure 112.
Noelting (E.), Freyss, Serra, Dreyfus, Bourry und Demant, Farbstoffe der Naphtyldiphenylmethan-, Dinaphtylphenylmethan- und Trinaphtylmethanreihen 11
Smith (Cl.), Halogenderivv. des ar-Tetrahydro-β-naphtylamins 116. — Rk. zwischen ar-Tetrahydro-β-naphtylamin und Formaldehyd 116.
Luther (R.) und Weigert (F.), Umkehrbare photochemische Rkk. im homogenen System. Anthracen und Dianthracen 11
Haller (A.) und Guyot (A.), Symmetrisch γ-Diphenylanthracen und Dihydro-γ-phenylanthracen 117.
Honda (J.), Saponinsubstanzen der Dioscorea Tokoro Makino 118.
Faust (E. S.), Fäulnisgift Sepsin 119.
Mazzara (G.) und Borgo (A.), Einw. v. Sulfurylchlorid auf das Pyrrol 120.

Freundler (P.), Umwandlung der Azokörper mit orthosubstituierter Alkoholgruppe in Indazylderivv. 120.
v. Kostanecki (St.), Lampe (V.) u. Tambor (J.), Synthese des Kämpferols 121.
Jochum (E.) u. v. Kostanecki (St.), 1,3-Dioxy-β-methylchromon 122.
Fosse (R.), Eigenschaften des Sauerstoffs des Pyrankerns. Dinaphtopyranreihe 122.
Ahrens (F. B.) u. Gorkow (R.), Steinkohlenteerbasen 122.
Freund (M.) u. Beck (H.), Verhalten des N-Methyltetrahydroisochinolins gegen Chromsäure 123.
Miethe (A.) und Book (G.), Konstitution der Cyaninfarbstoffe 124.
Freund (M.) und Heintz, Cevadin 125.
Pschorr (R.), Stähli u (M.) u. Silberbach (M.), Überführung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase 127.
Netolitzky (F.), Giftiger Bestandteil des Alpensalamanders 130.
Pommerehne (H.), Damascenin 131.
Pollacci (E.), Eiweiß u. Eigelb. Einw. von H_2S auf nicht gekochte Eier 131.
Hugounenq (L.), Aus Fischrogen ausgezogenes Albumin; chemischer Vergleich von Prodd. geschlechtlicher Art bei derselben Species 132.
Levene (P. A.) und Stookey (L. B.), Pankreasnukleoproteid 132.
Kossel (A.) und Dakin (H. D.), Salmin und Clupein 132.
Grober (J. A.), Bindung des Pepsins an Salzsäure, untersucht am Harnpepsin 133.
Alsberg (C. A.), Nukleïnsäure 133.

Physiologische Chemie.

Berthelot, Abgabe von Wasserdampf durch die Pflanzen 134.
Nicloux (M.), Lipolytische Wirkung des Cytoplasmas der Ricinussamen 134. — Normales Glycerin des Blutes 135.
Urbain (E.) u. Saugon (L.), Hydrolysierende Eigenschaften des Ricinussamens 134.
Berthelot, Gasaustausch zwischen der Atmosphäre und den von ihren Wurzeln getrennten im Dunkeln gehalt. Pflanzen 134.
Meyer (J.), Wirkung anästhetischer Mittel auf Quellen von n_1-Strahlen 134.
Loewy (A.), Dissociationsspannung des Oxyhämoglobins im menschlichen Blute 135.
Calmette (A.), Polyvalente antitoxische Sera. Messung ihrer Aktivität 135.
Biltz (W.), Deutung der Agglutinierungsvorgänge 136.
Hekma (E.), Umwandlung des Trypsinzymogens in Trypsin 136.
Uefele (F.), Ursprung der n. Kotstoffe 136.
Levene (P. A.), Endprodd. der Selbstverdauung tierischer Organe 137.
Hawk (P. B.) und Chamberlain (J. S.), Veränderungen in der Stickstoff-, Schwefelsäure- und Phosphorsäureausscheidung nach geringer Vermehrung der Eiweißnahrung 137.
Haskins (H. D.), Wirkung von Diuretika auf den Harn bei salzarmer Nahrung 138.
Herzog (R. O.), Sekretionsgeschwindigkeit des Pepsins beim Hunde 138.
Tuschnow-Philipoff (A.), Verhalten der Mekonsäure, Komensäure und Komenaminsäure im tierischen Organismus 138.
Loewi (O.), Eiweißsynthese im Tierkörper 139.
Lesser (E. J.), Eiweißsynthese im Tierkörper 139.
Sonntag (G.) und Hoffmann (P.), Ausscheidung von Na_2SO_3 u. aldehydschwefligsaurem Natrium beim Hunde 139.
Mathews (A. P.), Beziehung zwischen Lösungstension, Atomvolumen und physiologischer Wirkung der Elemente 139.
Mc Guigan (H.), Zersetzungstension von Salzen und deren antifermentative Eigenschaften 140.
Lillie (R. S.), Wirkung von Ionen auf die Cilienbewegung 140.
Fischer (M. H.), Antagonismus zwischen Alkaloiden und Salzen 141.
Sollmann (T.), Gleichseitige Wirkung von Pilocarpin und Atropin auf die Entw. der Embryonen vom Seeigel und Seestern 141.
Brown (O. H.), Wirkung verschiedener Salze auf die Nierenexkretion 141.
Berthelot, Wirkung von KW-stoffdämpfen auf tierische Mikroben und Insekten; antiseptische Rolle der O-Überträger 141.
Franz (F.), Wirkung des schwefligsauren Natriums, des aldehyd- und des acetonschwefligsauren Natriums auf Kaulquappen 141.
Rost (E.) u. Franz (F.), Pharmakologische Wirkungen der organisch gebund. schwefligen SS. und des Na_2SO_3 142.
Veneziani (A.), Physiologische Einw. des Radiums auf die Opalina ranarum 142.
Blum (F.), Schicksal des Bleies im Organismus, die Therapie des Saturnismus und Vermeidung der Bleigefahr 142.
Marx, Cyanhämatin 143.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Mallmann (F.), Formaldehyd im Wein 143.
Aschoff (K.), Sterilisol 143.
Grindley (H. S.) u. Majonnier (T.), Verluste beim Fleischkochen 143.
Kissling (R.), Tabakchemie 144.

Medizinische Chemie.

Mandel (A. R.), Alloxurbasen bei aseptischem Fieber 144.
Vannini (G.), Stoffwechsel bei Chlorose 144.
Orgler (A.), Chemische Nierenunterss. 144.

Pharmazeutische Chemie.

Peters (F.), Pharmakologische Unterss. über Corydalisalkaloide 145.
Heffter (A.), Pharmakologie des S 145.
Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 146.

Mineralogische und geologische Chemie.

Miers (H. A.), Variation der an Kristallen beobachteten Winkel, speziell von Kalium- und Ammoniumalaun 146.

Melczer (G.), Libethenit 146.

Brugnatelli (L.), Titanolivin 146.

Thomsen (J.), In grönländischen Mineralien enthaltene Gase 147.

Stahl (W.), Kristallisierte Schlacke 147.

Cesàro (G.), Spez. Merkmal undurchsichtiger Mineralien 147.

Ditte (A.), B. der Vanadiumminerale in der Natur 148.

Düll (E.), Eklogite des Münchberger Gneifsgebietes 148.

Garrigou (F.), Kolloidaler Zustand der Metalle in den Mineralwässern; natürliche Oxydasen, ihre therapeutische Wirkung 148.

Analytische Chemie.

König (J.) u. Krüss (H.), Feststellung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Fll. mittels des Diaphanometers 149.

Gerber (N.) und Wieske (P.), Acidbutyrometrie 149.

McCoy (H. N.), Ionisationskonstanten des Phenolphtaleïns und die Anwendung desselben als Indikator 149.

Brunner (H.), Quantitative Best. der Chlorate, Bromate und Jodate 151.

v. Konek (F.), Natriumperoxyd in der qualitativen organischen Analyse 151.

Järvinen (K. K.), Best. der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat 152.

Stolberg (C.), Trennung von Ca u. Mg 152.

v. Feilitzsch, Eisenbest. im Grundw. 153.

Foerster (O.), Mangantrennung 153.

Brunck (O.), Metallanalyse 153.

Spallitta (F.), Modifikation der Gmelinschen Rk. zum Nachw. des Gallenfarbstoffs 153.

Kling (A.) u. Viard (M.), Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären AA. der Fettreihe 154.

Storch (L.), Indopheninrk. 154.

Henriet (H.), Best. des atmosphärischen Formaldehyds 154.

Macara (Th.), Best. der Kohlensäure 155.

McDowall (J.), Best. von HCN 155.

Grégoire (A.) u. Hendrick (J.), Nachw. von Antifebrin 155.

Rosenthaler (L.), Titrimetr. Zuckerbest. 155.

Tervooren (H.), Saccharosebest. nach Clerget im Fabriklaboratorium 156.

Ross (R.), Analyse von Marmeladen 156.

Siegfeld (M.), Fettbest. im Käse 157.

Wieske (P.), Fettbest. in Käse mit Dr. N. Gerbers Acidbutyrometrie 157.

Huwart (J.), Unverseifbares in Ölen und Fetten 158.

Siegfeld (M.), Nachw. von Butterverfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe 159.

Morrschöck (F.), Nachw. von Kokosfett in Schweinefett 159.

Busse (W.), Nachw. von Bombay-Macis in Macispulver 159.

Seiler (F.) und Verda (A.), Rk. des Harns mit Phosphormolybdänsäure 159.

Maillard (L. C.), B. der Indoxylfarbstoffe und Best. des Harnindoxyls 159.

Schidrowitz (Ph.), Best. des Morphins in Opium 160.

Léger (E.), Nux vomica. Fabae Ignatii. Ipecacuanha. Chinarinde 160.

Schorlemmer (K.), Gerbstoffbest. 161.

Vandevelde (A. J. J.), Plasmolytische Best. der äth. Öle in Spirituosen 162.

Technische Chemie.

Bauter (G.), Chemische Großindustrie und Industrie anorganischer Präparate 162.

Cavazzi (A.) u. Medri (L.), Reinigung der natürlichen, in Dampfkesseln angewandten Wässer 162.

Wichelhaus (H.), Alkalischmelze von Sulfosäuren in der Technik 162.

Dralle (Ch.), Glasindustrie 163.

Rohland (P.), Konstitution des Ultramarins 163.

Mäckler (H.), Ausblühungen von Ziegeln 163.

Neumann (B.), Metallurgie und Hüttenkunde 164.

Baker (Th.), Einfluß von Si auf Fe 164.

Aulard (M.), Kalkung des Diffusionssaftes in der Kälte und in der Wärme 164.

Bornemann (G.), Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation 164.

Prager (B.), Tinktorielles Verhalten der drei isomeren Oxyazobenzole 164.

Schwalbe (C.), Farbstoffe 165.

Lumière (A. u. L.), Herst. farbiger Photographien 165.

Moukovsky (T.), Japans Steinkohle 165.

Constam (E. J.) und Rougeot (R.), Best. der Koksausbeute bei Steinkohlen und Steinkohlenbriketts 165.

Holde (D.), Mineralöle 166.

Kobbert, Erfahrungen mit Autocarburierung von Wassergas 166.

Patente.

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Darst. von Oxyhydrochinin 166*.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik Darst. von Indol 166*.

Knesch (F.), Darst. von o-Diazoverbb. mehrkerniger KW-stoffe aus den entsprechenden o-Chinonen 167*.

Wedekind (R.) & Co., Darst. von Chlorderivv. der nicht färbenden β-Oxyanthrachinone 167*.

Chemische Fabrik Ladenburg, Darst. von m-Kresol aus Rohkresol 168*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. brauner, beizenziehender Monoazofarbstoffe 168*.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 2. 13. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Nikolaus Wesin, *Über die Valenz der Elemente.* DOMAC hat schon früher, wie neuerdings PFANNSTIEL vorgeschlagen, die Formeln der ungesättigten Verbb. zu verdoppeln, um die Einheitlichkeit der Valenz der Elemente zu retten. Wenn aber eine derartig gebildete Formel vom AVOGADROschen Standpunkte abweicht, durch analytische Ergebnisse widerlegt und durch die Isomerieverhältnisse höchst unwahrscheinlich gemacht worden ist, so kann sie nicht richtig sein. Die Valenzen sind die Kraft- oder Energieäußerungen der Atome, indem sie mit den Energieänderungen auch geändert werden. Somit ist der Ausdruck, daß ein Körper n- und m-wertig ist, nicht unlogisch, sondern den Tatsachen entsprechend. Unlogisch wird der Ausdruck nur in jenem Momente, wo man unterläßt, sich vor Augen zu halten, daß die Wechselwertigkeit nicht unter denselben Bedingungen auftritt. (Chem.-Ztg. 28. 471—72. Essegg-Slavonien.) WOY.

J. Koppel, *Allotrope Modifikationen der Elemente.* Unter Allotropie versteht Vf. jegliche Form der Isomerie eines Elements im freien Zustande; der Begriff ist also nicht anwendbar auf den Ionenzustand. Da nur wenige Elemente hinsichtlich ihrer allotropen Zustände genau untersucht sind, so kann man gegenwärtig noch keine vollständige Systematik der allotropen Zustände aufstellen. — Vf. behandelt in übersichtlicher Weise die allotropen Modifikationen der Metalloide O, S (Enantiotropie), Se, Te, P (Monotropie), As, Sb, B, Si, C. Die amorphe Kohle ist die energiereichste und darum unbeständigste Form, Graphit oberhalb 1000° die beständigste, während die Stellung des Diamanten unsicher ist. Unter den Metallen ist die Allotropie erst am Sn und Fe genauer untersucht worden. Auf allotrope Zustände weist auch die Passivität des Fe und einiger anderer Metalle, sowie die Existenz kolloidaler Metallsagg. hin. Bei einer Übersicht der bekannten Allotropien stellt sich heraus, daß in der ersten und 7. Kolumne des periodischen Systems, bei Alkalimetallen und Halogenen, keine Allotropiefälle vorkommen, und daß sie auch in der 2. und 3. selten sind, während sie sich in der 4., 5. und 6. häufen. Allotropie ist hiernach bei einem Element um so weniger zu erwarten, je eindeutiger der chemische Charakter des Elements bestimmt ist. (Naturw. Rundsch. 19. 249 bis 251. 19/5. 261—63. 26/5. [21/1.*] Habilitationsvortrag Univ. Berlin.) MITTASCH.

Hans von Jüptner, *Physikalische Chemie und chemische Industrie.* Vf. entwickelt in dem vor der „Österr. Ges. zur Förderung der chemischen Industrie" in Prag gehaltenen Vortrage kurz die Lehre vom chemischen Gleichgewichte und von den unvollständigen Rkk. Er erläutert an markanten Beispielen aus der chemischen Industrie (SO_3-Darst., Gleichgewicht zwischen CO_2, CO und C, SOLVAY-Prozeß etc.) die Einw. von Druck, Temperatur u. Konzentration auf das Gleichgewicht, bezw. die Ausbeute. Die Beschleunigung der Rkk. durch Katalysatoren u. die Koppelung zweier Rkk. wird kurz gestreift. (Österr. Chem. Ztg. 7. 245—49. 1/6. [27/2 *] Prag. Wien.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Bakker, *Zur Theorie der Kapillarität.* Rein mathematisch-physikalische Auseinandersetzungen. Es sei auf die Zusammenfassung, die der Vf. auf S. 37 bis 39 gibt, hingewiesen. (Z. f. physik. Ch. **48**. 1—39. 10/5.) W. A. ROTH-Berlin.

Joh. Šebor, *Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine halbdurchlässige Membran.* Die Diffusionsgeschwindigkeit des W. durch eine halbdurchlässige Membran, die W. u. Lsg. trennt, muſs eine Funktion des osmotischen Druckes der gel. Substanz sein. Die vollkommen halbdurchlässige Membran von Ferrocyankupfer wird auf der Oberfläche, nicht im Inneren einer PUKALLschen Zelle erzeugt u. die Zelle vollständig ausgewaschen. An einem aufgesetzten Kapillarrohr wird die ausgeflossene Wassermenge abgelesen u. gefunden, daſs die Geschwindigkeit dem osmotischen Druck der gel. Substanz oder der Differenz des osmotischen Drucks des Lösungsmittels in beiden Fll. nahezu proportional ist. Für isotonische Lsgg. von Saccharose, Glucose u. Mannit werden angenähert dieselben Diffusionsgeschwindigkeiten gefunden. Mit der Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit rasch zu, und zwar dem Dissociationsgrade des W. annähernd proportional, was der Vf. mit dem der elektrolytischen Dissociation eng verbundenen Zerfall der Komplexmolekeln erklärt. Kennt man die „Durchlässigkeitskonstante" einer Membran, so kann man aus der Diffusionsgeschwindigkeit des W. den osmotischen Druckes und das Mol.-Gew. einer gel. Substanz ableiten; doch stimmen die vom Vf. angegebenen Zahlen mit der Theorie nur schlecht überein. Für *Dextrin* findet Vf. die Formel $(C_6H_{10}O_5)_{6,5}$. Während der Abnahme der Multirotation von *Glucose* ist keine Änderung des Molekulargewichtes zu konstatieren, so daſs Vf. Hydratbildung oder eine „intramolekulare Verschiebung des stereochemischen Gleichgewichtes" annimmt. (Z. f. Elektrochemie **10**. 347—53. 13/5. [21/4.] Prag. Chem. Lab. Böhm. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Warburg und **Greinacher**, *Ursache des Voltaeffekts.* Von zwei durch ein Gas getrennten Metallplatten war die eine mit MARCKWALDs Radiotellur belegt, welches das Gas leitend macht u. die Entstehung einer Potentialdifferenz zwischen beiden Platten bedingt. Zur Beantwortung der Frage, ob das durch Bestrahlung leitend gewordene Gas direkt die Rolle des Elektrolyten im galvanischen Element spielt oder die auf dem Metall (bezw. der Metalloxydschicht) befindliche Wasserhaut maſsgebend ist, arbeitete Vf. mit einem geschlossenen, N oder CO_2 enthaltenden Gefäſs, dessen Inneres durch Erhitzen auf 180° bei Ggw. von P_2O_5 völlig vom W. befreit worden war. Hierdurch wurde die EMK. von Zn und Mg gegen Cu-Radiotellur bis auf sehr geringe Beträge herabgesetzt, nahm aber bei Zulassung von Feuchtigkeit beinahe den alten Wert wieder an:

Metall	Gas	EMK. vor dem Erwärmen	Nach dem Trocknen	Nach Einführung von Zimmerluft
Mg	N	—1,974	+0,003	—1,22
Zn	N	—0,967	—0,006	—0,7
Cd	N	—0,540	—0,015	—0,719
Zn	CO_2	—0,926	—0,069	—0,926

Hieraus folgt, daſs bei den untersuchten unedlen Metallen der Voltaeffekt von den kondensierten Wasserschichten herrührt, und daſs mithin die namentlich von BROWN vertretene Elektrolytkontakttheorie zutreffend ist. Bei den edlen Metallen Ag und Pt, wo im Gegensatz zu den unedlen, Ersetzung der leitenden Luft durch W. die EMK. bedeutend zu ändern scheint, waren die Ergebnisse vorläufig nicht entscheidend. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 850—55 2/6. [19/5.*].) MITTASCH.

Harry C. Jones, *Das Maximum in den Krausschen Kurven der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen.* Bei seinen Unterss. der Leitfähigkeit von Lagg. in Methyl- u. Äthylalkohol bis zu, bei und oberhalb der kritischen Temperatur der Lösungsmittel fand KRAUS (Phys. Rev. **18**. 40), daſs die Leitfähigkeit bei steigender Temperatur ein Maximum passiert. Dieses Maximum liegt bei Lagg. in Methylalkohol bei 150°, bei Lagg. in Äthylalkohol bei ca. 100°. NOYES u. COOLIDGE (Z. f. physik. Ch. **46**. 323; C. **1904**. I. 626) haben die Leitfähigkeiten zweier Elektrolyte in Wasser bei Temperaturen bis 306° untersucht und fanden, daſs die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur schnell steigt und auch, daſs der Dissociationsgrad mit dem Ansteigen der Temperatur fällt. Es bleibt noch zu untersuchen, ob auch in wss. Lagg. bei Temperaturen zwischen 306° und der kritischen Temperatur ein solches Maximum gefunden wird. Das Ansteigen der Temperatur erhöht einerseits die Geschwindigkeit der Ionen und erniedrigt andererseits die Association des Lösungsmittels und damit dessen Dissociationsvermögen (vgl. DUTOIT und ASTON, C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 240; C. **97**. II. 561). Das Maximum in den KRAUSschen Kurven bezeichnet deshalb, nach den Ausführungen des Vfs., diejenige Temperatur, bei der diese entgegengesetzten Einflüsse sich ausgleichen. (Amer. Chem. J. **31**. 584—85. Mai [Febr.]. JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

Julius Stieglitz und **Ira H. Derby**, *Studium der Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmethoden.* Während für die Messung der Hydrolyse der Hydrochloride schwacher Basen die Methode der Katalyse des Methylacetats die genaueste ist, besitzt die Methode der Leitfähigkeitsmessung den Vorzug, am raschesten zum Ziele zu führen; sie ist darum namentlich in solchen Fällen unentbehrlich, wo der zeitliche Verlauf einer fortschreitenden Hydrolyse messend verfolgt werden soll (vgl. STIEGLITZ und UPSON, S. 94). Es gilt für solche Fälle die Gleichung $x = (M_v - \mu_v)/(\mu_{HCl} - \mu_v)$; x = relative Menge des hydrolysierten Salzes, M_v = beobachtete molekulare Leitfähigkeit, μ_v die des nicht hydrolysierten Salzes und μ_{HCl} die der freien S. Bezüglich der Definition von μ_{HCl} besteht zwischen den verschiedenen Forschern keine volle Übereinstimmung. Zur näheren Prüfung angestellte Leitfähigkeitsmessungen an Gemischen von KCl und HCl zeigen, daſs die WALKERsche Auffassung den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommt. Danach ist μ_{HCl} die molekulare Leitfähigkeit der S. bei der Konzentration der ursprünglichen Salzlsg., vollständige Hydrolyse vorausgesetzt. Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der WALKERschen Definition lieferten Messungen an Lagg. von Anilinchlorhydrat mit variablem HCl-Überschuſs. Berechnet man die Menge der freien S. einerseits aus der bekannten Affinitätskonstanten des Anilins und der Dissociationskonstante des W., andererseits nach WALKER aus den Leitfähigkeitsbestst., so ergibt sich eine volle Übereinstimmung. (Amer. Chem. J. **31**. 449—58. 17/5. [Jan.] Chicago. Kent. Chem. Lab.) MITTASCH.

P. Vaillant, *Dichte wässeriger Salzlösungen als eine additive Eigenschaft und Existenz hydratisierter Ionen.* Es wird näher ausgeführt, daſs für Lagg. von Elektrolyten die D. als Summe zweier charakteristischer Moduln betrachtet werden kann, die den beiden Ionen des Elektrolyten entsprechen. Die für ein Ion ermittelten Moduln entfernen sich von dem Mittelwert um so weiter, je mehr hydratisiert das fragliche Salz ist. Für $H^{\cdot}$ findet man zwei Reihen verschiedener Werte, je nachdem das Anion anorganischen oder organischen SS. angehört. Die im Original zahlenmäſsig wiedergegebenen Resultate führen zu folgenden Schlüssen: 1. Bei der B. eines Elektrolyten findet die Vereinigung der Ionen ohne merkliche Kontraktion statt. — 2. Die Ionen sind im allgemeinen anhydrisch. Mehrwertige Ionen haben ein kleineres Volumen als einwertige. Die D. einwertiger Anionen ist nahe 5, die

einwertiger Kationen nahe 2. Eine Ausnahme bilden H, Li und NH_4. — 3. Für gewisse Ionen (OH, CO_3, S, F) ist man genötigt, eine Hydratation anzunehmen, die unter der Voraussetzung von dreiwertigem F u. O die Beobachtungen zu erklären vermag. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1210—13. [16/5.*].) MITTASCH.

G. Moreau, *Thermische Ionisierung von Salzdämpfen.* Durch Erhitzung in einem Porzellanrohr auf etwa 1000° wird der Dampf eines Salzes leitend, wobei die Leitfähigkeit von der Zus. des Salzes abhängt. Vf. hat in dieser Hinsicht die Dämpfe einer Anzahl Salze untersucht u. teilt die erhaltenen Resultate mit. Von allen untersuchten Salzen sind die K-Salze die am besten leitenden; ihre Grenzleitfähigkeit hängt von dem Säureradikal ab, das Gesetz von FARADAY fand sich nicht bestätigt. Die vom Vf. untersuchte Ionisierung ist nicht identisch mit derjenigen, welche eine salzhaltige Flamme zeigt, wo der Einfluſs des Säureradikals verschwindend ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1268—69. [25/5.*].) MITTASCH.

C. T. R. Wilson, *Ionisierung der Luft.* (Vgl. Philos. Mag. [6] **5**. 424; C. **1903**. I. 1065.) Bei einer plötzlichen Expansion staubfreier, mit Wasserdampf gesättigter Luft tritt jenseit einer bestimmten Expansionsgrenze ($v_2/v_1 > 1{,}25$) eine Verdichtung des Wasserdampfes ein, wobei die vorhandenen Ionen Kondensationskerne bilden. Befindet sich die durch Röntgenstrahlen ionisierte Luft in einem starken elektrischen Felde, so bleibt die Verdichtung infolge Ansammlung der Ionen an den Elektroden aus oder tritt nur in beschränktem Maſse auf. Das gleiche gilt, wie Vf. neuerdings mit einem gröſseren Luftvolumen (im Gegensatz zu früheren Verss. im kleineren Maſsstabe) zeigen konnte, für den Fall, daſs lediglich die in gewöhnlicher Luft schon vorhandenen Ionen eine Verdichtung des Wasserdampfes herbeiführen. Der Betrag der durch das elektrische Feld bewirkten Verminderung der Tröpfchenbildung hängt von der Stärke des elektrischen Feldes u. dem Grade der Expansion ab. Die Zahl der negativen Ionen beträgt bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes ca. 1000 pro ccm. (Philos. Mag. [6] **7**. 681—90. 7/6. Cambridge.) MITTASCH.

P. Duhem, *Über ein Gesetz von Regnault. Bemerkungen zu der Untersuchung des Herrn von J. von Zawidzki.* (cf. Z. f. physik. Ch. **46**. 21; C. **1904**. I. 338.) Vf. hat das Gesetz von REGNAULT nicht theoretisch abgeleitet, sondern auf die experimentellen Angaben hin, daſs Gemische von den in Betracht kommenden Eigenschaften existieren, die thermodynamische Existenzbedingungen abgeleitet. Daſs das „REGNAULTsche Gesetz" in jedem Fall nur ein Näherungsgesetz ist, hat der Vf. ausdrücklich hervorgehoben und dabei die übertrieben genauen Angaben der Siedepunkte von Ä.-W.-Gemischen kritisiert. (Z. f. physik. Ch. **48**. 241—42. 27/5.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Baudouin, *Elektrische Osmose in Methylalkohol.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 898; C. **1904**. I. 1317.) In gleicher Weise wie früher die einwertigen Ionen, wurde neuerdings der Einfluſs zweiwertiger Ionen auf die Ladung einer porösen Zwischenwand in Methylalkohol untersucht. Aus den im Original näher beschriebenen Beobachtungen folgt: Positive Ionen haben wenig oder gar keinen Einfluſs auf die positive Ladung eines Diaphragmas ($CrCl_3$); sie vermindern oder kehren um die Elektrisierung eines negativen Diaphragmas (SiO_2, PbJ_2, S). Das entgegengesetzte gilt für die negativen Ionen. Die Erscheinungen sind im wesentlichen dieselben wie in wss. Lagg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1165 bis 1166. [9/5.*].) MITTASCH.

Jean Becquerel, *Gleichseitige Aussendung von n- und n_1-Strahlen.* (Vgl. S. 6.) Ein den Sonnenstrahlen ausgesetzter Ziegelstein oder Quarz sendet nach der Be

strahlung in n. Richtung n-Strahlen, in schräger n_1-Strahlen aus; umgekehrt verhält sich ein Körper, welcher n_1-Strahlen aufgesaugt hat. Unter diesen Gesichtspunkt fällt auch ein Phosphoreszenzschirm, der bei Bestrahlung mit n-Strahlen senkrecht sekundäre n-Strahlen und in tangentialer Richtung n_1-Strahlen von sich gibt. Andererseits ist bekannt, daſs komprimierte Körper n-, gedehnte n_1-Strahlen aussenden. Komprimiert man einen Cylinder in der Richtung der Achse, so entsteht gleichzeitig eine Streckung in der Normalen hierzu, und man beobachtet n. zur Base n-, tangential n_1-Strahlen. Es erscheint danach möglich, den Ursprung der Blondlotstrahlen in molekularen Bewegungen zu suchen, die auch Pressung und Zug in sich schlieſsen. Mit dieser Annahme steht im Einklange, daſs die verschiedenen spektralen Maxima in einfachen Zahlenverhältnissen zueinander stehen. Bei einer vergleichenden Betrachtung der n- und n_1-Strahlen scheint es, daſs dieselben gewissermaſsen die Erinnerung ihres Ursprunges in sich tragen, um auf den Flächen, von denen sie aufgesaugt werden, die entgegengesetzte Wirkung hervorzurufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1332—35. [30/5.*].) MITTASCH.

R. Nasini, *Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen in Beziehung zur Gegenwart des Heliums.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 217; C. **1904**. I. 1190.) Nach **Pellini** vermehrt sich die Radioaktivität des in der früher beschriebenen Weise aus dem Fango von Abano gewonnenen Bariumsulfats bei mehrtägigem Stehen. Das aus dem $BaSO_4$ durch Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. und darauffolgende Behandlung mit HCl gewonnene $BaCl_2$ wurde auch mit der Zeit radioaktiver. Aus demselben lieſs sich, bevor es noch das Maximum seiner Radioaktivität erlangt hatte, nach der Methode von MARCKWALD durch wiederholte Behandlung mit Natriumamalgam u. Wiedergewinnung der aktiven Chloride aus dem Amalgam ein etwa siebenmal energischer wirksames Chlorid als das ursprünglich durch Zers. des Sulfats erhaltene Präparat gewinnen. Danach ist die Radioaktivität des Fangos von Abano der Ggw. von *Radium* zuzuschreiben. Bei den Inkrustationen der Thermen von Abano, bei dem Wasserrückstand dieser Quellen, die zum Teil noch radioaktiver als der Fango unter gleichen Bedingungen erscheinen, gelingt die Konzentration nicht in gleicher Weise wie beim Fango. — Nach **Anderlini** sind das Gas, die Emanationen wie auch der Fango der Suffionen von Larderello höchst aktiv; die nach 1 Monat geprüfte Aktivität des Gases schien vermehrt, nach weiteren 18 Tagen aber beim Stehen in Rezipienten mit W. vermindert. Auch die Emanationen vom Felsen und vom Fango zeigten sich, von darin enthaltenem H_2S befreit und mit Luft verd., stark aktiv; die Aktivität nahm mit der Zeit ab, aber die Abnahme entsprach anscheinend nicht der der Emanation des Radiums. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 367—68. 24/4. [10/4.*].) ROTH-Breslau.

C. Bonacini, *Ursprung der von radioaktiven Substanzen ausgestrahlten Energie.* Ein entscheidendes Experiment, ob die Energie der radioaktiven Körper durch eine intramolekulare Umwandlung oder durch Absorption einer von auſsen kommenden unbekannten Energie erzeugt wird, ist noch nicht bekannt. Vf. neigt der zweiten Ansicht zu und schlägt folgendes Experiment vor. Ein radioaktiver Körper wird mit einem Indikator (der z. B. seine Farbe unter dem Einfluſs der ausgesendeten Strahlen ändert) in eine für radioaktive Strahlen undurchlässige Hülle gebracht; ein zweites Mal wird diese undurchlässige Hülle mit radioaktiver Substanz umgeben: ist die Wirkung das zweite Mal geringer, so ist bewiesen, daſs eine von der radioaktiven Substanz absorbierte, äuſsere strahlende Energie die Arbeitsquelle ist. Man kann auch einfacher von zwei gleichen Indikatoren den einen ganz, den anderen halb mit radioaktiver Materie umgeben; dann müſste der erste Indikator stärker affiziert werden. Vf. findet mit dem schwachen, ihm zur Verfügung stehenden Prä-

parat keinen Unterschied. Auch ein Schütteln des Präparates, wobei die vor äufserer Energiezufuhr geschützten inneren Teile zur Wirkung kommen, zeigte keine Schwächung der Leuchtkraft. Vf. hält die Frage trotz des negativen Resultates für noch nicht entschieden; Beobachtungen, ob das Innere u. die Oberfläche einer radioaktiven M. die gleichen Veränderungen bewirkt und durch Selbstbeeinflussung erleidet, könnten zum Ziel führen; man müfste spezielle Indikatoren für die verschiedenen Arten der Strahlung anwenden. Durch Änderung der äufseren Bedingungen könnte man die Eigenschaften der unbekannten strahlenden Energie finden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **13**. 466—73. 19/5.) W. A. ROTH-Berlin.

E. H. Riesenfeld, *Radioaktive Stoffe.* Vf. berichtet eingehend über die Gewinnung radioaktiver Stoffe, über ihre Strahlung, ihre Wirkungen und ihre Verbreitung und endlich über induzierte Aktivität und Emanation. (Chem.-Ztg. **28**. 521—25. 1/6.) VOLLAND.

Stefan Meyer u. **Egon R. v. Schweidler**, *Einfluſs von Temperaturänderungen auf radioaktive Substanzen.* Beim metallischen Uran, Urannitratkristallen, Urannitratlsg., Pechblende, Polonium und Radium sinkt die Entladungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur (mittels eines ELSTER-GEITELschen Elektroskops gemessen.) Beim Abkühlen bleibt die Entladungsgeschwindigkeit anfangs zu klein. Als einzig zulässige Erklärung bleibt, dafs die Aktivität durch die Temperaturerhöhung vorübergehend geändert wird; vielleicht wird die Abgabe von Emanation gesteigert, die Substanz geschwächt, bis sie sich regeneriert. Die Verminderung der Aktivität betrifft hauptsächlich die β-Strahlung (Ra und Pechblende), während das α-strahlende Radiotellur den Effekt von allen Substanzen am schwächsten zeigt. (Physikalische Ztschr. **5**. 319—20. 15/6. [9/4.] Wien.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Bichat, *Ein von den n-Strahlen bewirktes, der Phosphoreszenz analoges Phänomen.* Erwärmt man ein Stück Cu-Blech, welches durch längere Bestrahlung mit den n-Strahlen von einer Nernstlampe dieselben aufgenommen hat, so wird die von den sekundären Strahlen des Bleches auf einem CaS-Schirm bewirkte Phosphoreszenz augenblicklich verstärkt, um hierauf rasch zu verschwinden. Bei der spektralen Unters. der sekundären (aufgespeicherten) Strahlen ergibt sich, dafs in dem Spektrum eine Anzahl Maxima vorhanden sind, wie in dem Spektrum der Primärstrahlen; aber diese Maxima haben sämtlich höhere Brechungsindizes, also (nach BLONDLOT) auch gröfsere Wellenlänge; das Gesetz von STOKES findet sich mithin bestätigt. Ähnlich wie Cu-Blech verhalten sich Zn und Glas, während mit Pt, Ag und Al keine Sekundärstrahlung erhalten wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1316—18. [30/5.*].) MITTASCH.

Max Reinganum, *Mögliche Beziehungen der Serienspektren zum Atomvolumen.* Wie bekannt, kann man fünf Gruppen chemisch verwandter Elemente bilden, innerhalb deren die Seriengrenze um so mehr nach Rot verschoben ist, je gröfser der Wert des Atomgewichtes ist (Li, Na, K, Rb, Cs. Cu, Ag. Zn, Cd, Hg. Mg, Ca, Sr. Al, In, Tl). Führt man statt des Atomgewichts das Atomvolumen ein, so wird die Gesetzmäfsigkeit viel umfassender; man kann dann die 7 ersten Elemente (1. MENDELEJEWsche Gruppe) zu einer einzigen Reihe vereinigen, ebenso die 6 nächsten zweiwertigen, und ferner die drei letzten Elemente. Die Konstante A der KAYSER-RUNGEschen Formel ist um so kleiner, je gröfser das Atomvolumen ist. Teilt man die Atomvolumina der 2. Gruppe durch 4 und die der 3. durch 6, so kann man (mit geringen Abweichungen von In und Zn) aus allen Gruppen eine einzige Reihe bilden, in der das Serienende um so weiter in Rot liegt, je gröfser

das in dieser Weise geteilte Atomvolumen ist. (Physikalische Ztschr. 5. 302—3 1/6. [24/4.] Münster i. W.) MITTASCH.

A. Batschinski, *Thermische Eigenschaften der Stoffe.* Aus der VAN DER WAALSschen Gleichung im Zusammenhange mit dem Gesetz vom geraden Durchmesser (MATHIAS) geht hervor, daſs das Prod. aus Dampfdruck, Flüssigkeits- und Dampfvolumen linear von der absoluten Temperatur abhängt, doch sind die Kurven tatsächlich Parabeln. Vf. stellt eine Gleichung auf, die jenes Prod. als Funktion der Beobachtungs- und der kritischen Temperatur darstellt. Die Formel bewahrheitet sich für Ä., Fluorbenzol, Methylformiat und Isoputan gut, so daſs Vf. glaubt, daſs man sie zur Extrapolation der Werte der Dampfvolumina bei niederen Temperaturen benutzen kann. — Ausgenommen in der Nähe der kritischen Temperatur ist die innere Verdampfungswärme angenähert der Differenz der Quadrate der Dichten von Fl. u. Dampf proportional, bei niederen Temperaturen ist sie angenähert dem Quadrat der Dichte der Fl. proportional. (Ann. der Physik [4] **14**. 288—308. 2/6. [21/2.] Moskau. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

K. Aso, *Studien über die Labilität der Enzyme.* Um über die chemische Natur der in den Enzymen vermutlich vorhandenen labilen Gruppen Aufklärung zu erhalten, hat Vf. die Einw. von C_2N_2, HNO_2 und HNO_3, Hydrazin, Methylhydrazin und Hydroxylamin auf verschiedene Enzyme studiert. Hierbei hat sich folgendes ergeben: 1. Die Enzyme werden in stark verd. Lsgg. durch kleine Mengen von Cyan nicht getötet; ein weiterer wesentlicher Unterschied in dem Verhalten des lebenden Protoplasmas und dem der Enzyme. — 2. Stark verd. HNO_2 schädigt die Wirksamkeit der Enzyme stärker als HNO_3 in gleicher Verdünnung. — 3. Hydrazin, Methylhydrazin und Hydroxylamin zerstören in verd. neutralen Lsgg. die Aktivität der Enzyme. Dies würde am besten zu erklären sein, wenn die aktiven Gruppen in den Enzymen entweder Aldehyd- oder Ketongruppen wären. Nach LOEW können hier lediglich Ketongruppen in Betracht kommen. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 57—75. Sep. v. Vf.) MACH.

Anorganische Chemie.

J. K. Clement, *Bildung des Ozons bei hoher Temperatur.* Leitet man O_2 schnell an einem NERNSTschen Glühkörper von ca. 2200° vorbei, so scheidet er J_2 aus einer KJ-Lsg. ab, solange der App. noch N_2 enthält, da sich Stickoxyd bildet. Ist kein N_2 mehr im App., so konnte nie Ozonbildung nachgewiesen werden. Ein zerschnittener Glühkörper, der also zugleich Glüh- und Bogenlampe war, und eine Temperatur von ca. 3000° besaſs, liefert ebensowenig Ozon, wohl aber tat es eine Funkenstrecke. Verstärkung der Durchflufsgeschwindigkeit des Gases verändert den negativen Befund nicht. Ozon, das durch einen ausgehöhlten Glühkörper strich, zerfiel vollständig. Alle früheren Forscher, die Ozonbildung bei höherer Temperatur beobachtet haben, sind durch Stickoxydbildung, die Vf. direkt nachweist, getäuscht worden. — Mittels eines einfachen Desozonisators zeigt der Vf. — wie schon WARBURG gefunden — daſs der Zerfall des Ozons bei höheren Temperaturen (oberhalb 127°) eine bimolekulare Rk. ist. Für die Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Temperatur gilt: $\ln k = -\frac{5700}{T} + 14{,}939$. WARBURG findet kleinere Konstanten als der Vf. Aus der Gleichung folgt, daſs das Ozon bei 1000° momentan zerfällt; der Ozongehalt nimmt in 0,00067 Sekunden von 1 auf 0,001% ab. Wenn

sich also, der Theorie entsprechend bei 2200° oder einer höheren Temperatur, Ozon bildet, so muſs es doch bei einer niederen Temperatur auch bei schnellster Abkühlung so gut wie momentan zerfallen. (Ann. der Physik [4] **14**. 334—53. 2/6. [27/3.] Göttingen. Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

O. U. Vonwiller, *Dielektrizitätskonstante des Wassers.* Der Vf. unternahm seine Verss. mit elektrischen Schwingungen vom ca. $25 \cdot 10^6$ in der Minute, die in einem LECHERschen Drahtsystem durch oszillatorische Entladung eines Kondensators hervorgebracht wurden. Die Anordnung ist im Original beschrieben und skizziert. Er fand bei den verschiedenen Versuchen, daſs von 0—15° eine deutliche Abnahme der Kapazität zu beobachten ist. Aber auch bei Variation der Anordnung machte sich im Gegensatz zu THWING ein kritischer Punkt in der Nähe von 4° nicht bemerkbar. Der Kapazitätswechsel für 1°, ausgedrückt in % der Kapazität bei 0°, ist nach vier verschiedenen Verss. 0,464, 0,478, 0,287, 0,344. In den letzten beiden hatte wegen der Anordnung die Luft einen relativ gröſseren Anteil an dem ganzen beobachteten Effekt. Die spez. Leitfähigkeit des benutzten W. war 3,7, 10^{-6} bei 18,8°. Die DE. ist in Übereinstimmung mit THWING bei 0° 79,4 und bei 4° 85,20. (Philos. Mag. [6] **7**. 655—62. Juni. Sydney. Univ.) MEUSSER.

Sir William Ramsay u. **Frederick Soddy**, *Helium aus Radium.* Fortsetzung von Proc. Royal Soc. London **72**. 204; C. **1903**. II. 704; s. auch C. **1904**. I. 1054.) Die Vff. wollen bestimmen, wie viel Emanation eine gewisse Radiumbromidmenge in der Zeiteinheit produziert, und wie viel He durch die freiwillige Zers. der Emanation entsteht. Die Versuchsmethoden und die Miniaturapparate werden ausführlich beschrieben. Zum Übertreiben der letzten Gasspuren wird O_2 verwendet, der im App. selbst durch einen elektrisch erhitzten Cu-Draht oder durch Phosphor absorbiert wird. In mehreren Fällen geben die Emanationen sofort das He-Spektrum, auch wenn nur frisches, sorgfältig ausgeglühtes Glas zum App. verwendet wird; in anderen Fällen ist die Linie D_3 nach 1—3 Tagen zu sehen, später das ganze He-Spektrum; meist war der Emanation CO u. namentlich CO_2 beigemengt. (Durch Oxydation des Hahnenfettes?) Die durch fl. Luft kondensierte Emanation leuchtet, in gasförmigem Zustand leuchtet sie ihrer Dichte entsprechend.

50 mg $RaBr_2$ produzieren pro Tag etwa $^1/_2$ ccm (60 Tage Beobachtungsdauer) Gas; davon waren 19,5 ccm H_2, 10,1 O_2; also fast das theoretische Verhältnis, der Rest war Luft. Nach Entfernung des O_2, H_2, N_2 wurde aus der Intensität des He-Spektrums die Menge des He zu schätzen versucht und zu 0,1 cmm gefunden. 1 g $RaBr_2$ geben im Jahre 0,0022 mg He ab. In dem Spektrum waren auch Argonlinien zu bemerken, so daſs die Vermutung nicht von der Hand zu weisen ist, daſs A u. He von auſsen eingedrungen u. im Glas zurückgehalten sind (C. **1904**. I. 353). Das Volumen der Emanation und seine Veränderung wird zweimal in ganz feinen Kapillarröhren gemessen. In einem Falle nimmt das Gasvolumen ständig ab, im zweiten ständig zu: in 20 Tagen von 0,0254—0,262 cmm! Es bildeten sich wachsende Gasblasen im Hg. Die Röhre zeigte ein glänzendes He-Spektrum und gab beim Erhitzen 0,1 cmm Gas ab (He?). — Die pro g Ra und pro Zeiteinheit entwickelten Gasmengen waren in beiden Fällen fast gleich: 1 g Ra pro Sekunde 3×10^{-6} und $2{,}85 \times 10^{-6}$ cmm. Die pro Sekunde sich umwandelnde Menge der Emanation ist 3, bezw. $2{,}4 \times 10^{-11}$. Die mittlere Lebensdauer eines Ra-Atoms 1050, bezw. 1150 Jahre. Da das Atomgewicht der Emanation ca. 160 ist, kann ein Ra-Atom nur ein Atom emanieren. Da nach RUTHERFORD und BARNES 75% der vom Ra entwickelten Wärme auf Rechnung der Emanation und ihres Zerfalles zu setzen sind, entwickeln 1,3 cmm Emanation 75 Kal. pro Stunde. 1 ccm Emanation entwickelt während der gesamten Umwandlungszeit $7{,}4 \times 10^6$ Kal. (1 ccm Knallgas nur 2,04 Kal.!)

Wandelt sich 1 g Ra um, so werden 10° Kal. frei. Das von RUTHERFORD berechnete maximale Emanationsvolumen pro g Ra ist nur halb so groſs, wie die Vff. finden; RUTHERFORDs Annahmen müssen also modifiziert werden: nur ein α-Teilchen wird bei jeder Zers. pro Atom abgespalten; der gröſsere Teil der Zersetzungsenergie erscheint in der Form der kinetischen Energie der α-Strahlung; die Emanation ist ein monatomes Gas. Der experimentell gefundene Wert gibt die obere Grenze an. (Proc. Royal Soc. London **73**. 346—58. 28/5. [28/4.*].) W. A. ROTH-Berlin.

Ludwig Kunz, *Spezifische Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen.* Vf. bestimmt mittels eines BUNSENschen Eiskalorimeters die spezifischen Wärmen von gepreſstem Pulver von Buchenholzkohle zwischen 1300 und 0°. Die Kohle wird in einem Pt-Eimer, der etwa die gleiche Wärmekapazität hat, in einem elektrischen Widerstandsofen erhitzt, die Temperatur mittels eines HERAEUSschen Pt-Rh-Thermoelements bestimmt und der Eimer direkt in ein BUNSEN-SCHULLER und WARTHAsches Eiskalorimeter gleiten gelassen. 0,5—0,6 g Kohle kommen jedesmal zur Verwendung. Die Benetzungswärme der Holzkohle ist 4,06 Kal. pro g Kohle. Die spezifische Wärme des Pt wird — in guter Übereinstimmung mit VIOLLE — zwischen 950, bezw. 1020 und 0° zu 0,0377—0,0378 gefunden, sie ist zwischen 500 u. 1150° eine lineare Temperaturfunktion:

Temperatur	Spezifische Wärme der Buchenkohle	Spezifische Wärme von Graphit nach WEBER	Temperatur
435°	0,243	0,318	549°
561°	0,290	0,350	735°
728°	0,328	0,370	909°
925°	0,358	0,383	1047°
1059°	0,362		
1197°	0,378		
1297°	0,381		

Beide Kurven gehen einander parallel, Vf. kann die Differenz nicht erklären. — Vf. gelingt es, mittels eines SIEMENSschen Graphitrohres einen einfachen Widerstandsofen herzustellen, der mit 36 Akkumulatoren und ca. 30 Amp. eine Maximaltemperatur von ca. 2500° gibt. (Ann. der Physik [4] **14**. 309—33. 2/6. [1/3.] Bonn. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Berthelot, *Über die Beschaffenheit des verflüchtigten Kohlenstoffs.* (Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 185—92. Juni. — C. **1903**. II. 1160.) DÜSTERBEHN.

H. Moissan u. **F. Siemens**, *Über die Löslichkeit des Siliciums in Silber. Über eine kristallinische, in Fluorwasserstoffsäure lösliche Siliciummodifikation.* Schm. Ag löst das Si weit leichter, als Zn und Pb; ein Teil des in Ag gel. Si, welches sich vor dem E. des Ag in kristallinischer Form abscheidet, besitzt die Eigenschaft, in HF l. zu sein:

Temperatur	100 Tle. Ag lösen Tle. Si	Davon sind in HF l.	Davon sind in HF unl.
970°	9,22	5,35 Tle. = 58,02%	3,87 Tle.
1150°	14,89	4,02 „ = 27,66 „	10,87 „
1250°	19,26	3,66 „ = 19,00 „	15,60 „
1470°	41,46	6,63 „ = 16,00 „	34,83 „

Die Menge an in HF l. Si nimmt also mit dem Si-Gehalt des Ag ab, dagegen

zu, wenn das Ag nicht mit Si gesättigt ist. Eine bestimmte Grenze für die B. dieser neuen Si-Modifikation existiert nicht, doch dürfte sie ungefähr mit einem Si-Gehalt des Ag von 4% zusammenfallen. Bei einem Si-Gehalt unterhalb 2% ist das Si fast völlig in HF l. Die Temperatur des schm. Ag und die Schnelligkeit des Abkühlens sind auf die Ausbeute an l. Si ohne Einfluſs.

Die neue, in HF l. Modifikation bildet dünne, gelbe, je nach ihrer Dicke undurchsichtige oder mit gelber Farbe durchscheinende Blättchen von nahezu der gleichen D. wie das gewöhnliche amorphe und kristallinische Si. Die dünnen Blättchen sind etwas dunkler gefärbt, wie das gewöhnliche Si. Erhitzen des l. Si auf 1200° in einer H- oder N-Atmosphäre oder im Vakuum beeinfluſst seine Löslichkeit in HF nicht. Die einzige Verunreinigung, welche in diesem Si nachgewiesen werden konnte, bestand aus einer geringen Menge Fe und Spuren von Kohlenstoffsilicid. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1299—1303. [31/5.*].) DÜSTERB.

A. und L. Lumière und **A. Seyewetz**, *Veränderung des Kaliummetabisulfits und des Natriumbisulfits an der Luft.* (Vergl. Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 111; C. **1904**. I. 1056.) Beide Salze wurden unter verschiedenen Bedingungen in Bezug auf ihre Stabilität untersucht; das erstere ($K_2S_2O_5$) bei 15°, 45° u. 100° in festem Zustande, bei Zimmertemperatur (in offenen oder geschlossenen Gefäſsen) in 1—20%ig. Lsg.; Natriumbisulfit bei 15° in festem Zustande wie in verschieden konz. Lsgg. Die Resultate sind folgende: Das kristallisierte $K_2S_2O_5$ ändert sich in Übereinstimmung mit den Angaben von NAMIAS weder in trockner, noch in feuchter Luft beträchtlich. Verd. Lsgg. dieses Salzes werden an der Luft langsamer oxydiert, als die entsprechenden Lsgg. des Natriumsulfits, konz. Lsgg. (20%) dagegen rascher. Der Einfluſs der Konzentration der Lsgg. auf ihre Oxydierbarkeit ist bei dem Kaliummetabisulfit und dem Natriumbisulfit geringer als bei dem Natriumsulfit. — Kristallisiertes Natriumbisulfit oxydiert sich an der Luft sehr rasch; seine Lsgg. verhalten sich ungefähr wie die des Kaliummetabisulfits. — Aus den Beobachtungen ergibt sich die praktische Konsequenz, daſs für die Photographie das anhydrische Natriumsulfit als Entwicklersubstanz allen anderen SO_2-Verbb. vorzuziehen ist. Verd. Lsgg. des Kaliummetabisulfits, die nach obigem etwas langsamer sich oxydieren als die des Natriumsulfits, haben den Nachteil, daſs sie vor dem Gebrauch mit einer genau berechneten Menge Alkali versetzt werden müssen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 241—43. 29/5. Lyon.) MITTASCH.

C. Reichard, *Über die Einwirkung des pikrinsauren Natriums auf Natriumcarbonatlösungen.* Von den Na-Salzen besitzt allein das neutrale kohlensaure Natrium die Eigenschaft, pikrinsaures Natrium aus seinen Lsgg. auszuscheiden. Diese Ausscheidung erfolgt sowohl, wenn eine Lsg. von Natriumcarbonat zu einer solchen von Natriumpikrat hinzugefügt wird, als auch umgekehrt. Selbst ganz verd. Lsgg., wie 1%ige, werden noch getrübt, während 10%ige Natriumpikratlsgg. gallertartig erstarren. Die Ausscheidungen des Natriumpikrats durch Natriumcarbonat erfolgen stets allmählich und auch in Lsgg., welche andere Natriumsalze enthalten, so Na-Phosphat, -Sulfat, -Dicarbonat u. NaOH. Das Verhalten des Natriumcarbonats gegen pikrinsaures Natrium erscheint daher geeignet zum Nachweis des ersteren Salzes in Lsgg., welche auſserdem noch andere Natriumsalze enthalten. Zugleich dürfte die Rk. als Identitätsreaktion für die Anwesenheit von pikrinsaurem Natrium verwendbar sein. (Z. anal. Ch. **43**. 269—75. Mai.) WOY.

C. Reichard, *Über die Einwirkung des Natriumnitroprussids auf Alkalien, Carbonate, Dicarbonate und Ammoniak.* Gelegentlich seiner Verss. über die Empfindlichkeit des Nitroprussidnatriums gegen H_2S (Z. anal. Ch. **43**. 222; C. **1904**. I. 1537)

fand Vf., daſs eine auch nur schwach durch KOH oder NaOH alkal. Fl. bei Zusatz von etwas 20%iger Nitroprussidnatriumlsg. der Stärke der Lauge entsprechend gelb gefärbt wird. NH_3, Dicarbonat und Carbonat geben die Gelbfärbung nicht. Gibt man zu der durch NaOH gelb gefärbten Fl. ein Dicarbonat, so tritt langsam Entfärbung ein, bei KOH bleibt die Gelbfärbung aber bestehen. Enthält die Fl. aber von Anfang an Na_2CO_3 neben NaOH, so tritt die Gelbfärbung überhaupt nicht ein, auch nicht bei Neutralisierung durch HCl. Bei NH_3 hängt das Eintreten der Färbung in erster und wahrscheinlich alleiniger Linie von der gröſseren oder geringeren Konzentration der wss. Lsg. an NH_3 ab. (Z. anal. Ch. **43**. 275—79. Mai.)

Woy.

Bohuslaw Brauner, *Salze der komplexen Cerischwefelsäuren mit den Elementen der seltenen Erden.* Vf. bespricht in der historischen Einleitung die Ansichten verschiedener Forscher, besonders Mendelejeffs, über das rote und gelbe Cerdoppelsulfat. Die hier beschriebenen Salze hydrolysieren unter Abscheidung gelber Klumpen basischer Verbb. Für die Analyse reduzierte Vf. mit H_2O_2 unter Vermeidung eines Überschusses. Die verd. heiſse Lsg. wurde durch Oxalsäure und Ammoniumoxalat gefällt. Zur Ausschlieſsung von S wurden die Oxyde immer mit Spiritusgebläse erhitzt. Der aktive Sauerstoff wurde mit Hilfe von NaJ u. $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfat oder auch durch Titration mit H_2O_2 ermittelt. Das W. wurde im $CaCl_2$-Rohr aufgefangen und direkt gewogen. Die älteren Verss. über die komplexen Cerischwefelsäure sind vom Vf. zum Teil früher (Chem. News **71**. 283; C. **95**. II. 283) mitgeteilt worden. Er hatte damals aus Certetroxyd und konz. H_2SO_4 hexagonale Kristalle des roten *Cerocerisulfats* erhalten und die Zus. als $Ce_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot Ce_2(SO_4)_4 \cdot 24$ oder $25\,H_2O$ erkannt. Fraglich war, ob hier ein saures Salz vorlag, oder H_2SO_4 nur mechanisch eingeschlossen war. Im letzteren Falle sollte auch das gelbe Sulfat, das aus derselben Lsg. entstand, die S. enthalten. Die Analyse ergab, daſs das nicht der Fall war. Hieraus schloſs Vf., daſs in jenem tatsächlich ein saures Salz vorlag, das etwa als eine Doppelverb. $Ce^{IV}(SO_4)_2 + Ce^{III}H(SO_4)_2 + 12^1/_2\,H_2O$ aufzufassen war. In diesem Falle muſste das Salz aus seinen Bestandteilen entstehen. Das geschah auch, wenn Cerisulfat und H_2SO_4 im Überschuſs angewendet wurden. Durch neuere Verss. hat Vf. seine früheren Resultate erweitert. *Saures cerischwefelsaures Cerium*, $Ce^{IV}(SO_4)_4Ce^{III}H + 12\,H_2O$. Es war zu erwarten, daſs, falls das rote Cerisalz ein saures Salz war, die H_2SO_4 nicht im Vakuum bei 130° entweichen würde. Der Vf. lehrte, daſs H_2SO_4 als chemisch gebunden anzusehen ist. Nach Analogie mit anderen Verbb. der seltenen Erden mit H_2SO_4 sieht Vf. in dieser Verb. einen Komplex der Cerischwefelsäure mit $^1/_2$ saurem Ceroulfat $Ce^{III}(SO_4)_2H$. Die Kristalle sind nach Vrba hexagonal in mannigfachen Formen. Das n. *Cerosulfatoktahydrat*, $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$, ist nach demselben Autor rhombisch pyramidal; $a : b : c = 0{,}5578 : 1 : 0{,}5782$ (siehe Original). — *Saures cerischwefelsaures Lanthanoxyd*, $Ce^{IV}(SO_4)_4 \cdot La^{III}H + 12\,H_2O$, bernsteingelbe, bis 1 cm groſse Kristalle, die in 6 Jahren sich abgeschieden hatten, dem hexagonalen System angehören und vertikal säulenförmigen Typus vorwiegend zeigen. Die Flächen sind rauh. — *Saures cerischwefelsaures Praseodym.* Hierzu muſste neues Cerisulfat dargestellt werden. Das sollte aus Cerihyperoxydhydrat u. H_2SO_4 in einer Platinschale geschehen, gelang aber nicht, weil ozonhaltiger Sauerstoff dabei entwickelt wurde. Wurde aber das Platin vollständig ausgeschaltet, dann trat die gewünschte R. ein. Durch Zusammenbringen von äquivalenten Mengen Cerisulfat u. Praseodymsulfat in verd. H_2SO_4 gelingt es, beim Eindunsten das Doppelsalz zum Kristallisieren zu bringen. Die Zus. entspricht etwa der Formel $Ce^{IV}(SO_4)_4Pr^{III}H + 14{,}25\,H_2O$.? Wahrscheinlich schliefsen die Kristalle etwas von der Mutterlauge ein. Aus dieser kristallisieren normales Cerisulfat und noch Doppelsalz aus, bis keine Spur eines Praseodymgehaltes hinterbleibt. Die Farbe des Doppelsalzes ist grünlichgelb, die

Kristalle sind hexagonal, mit vertikal säulenförmigem Typus. — *Saures schwefelsaures Neodym*, $Ce^{IV}(SO_4)_4Nd^{III}H + 12H_2O$ entstand auch aus den Komponenten in hexagonalen, goldbraunen Kristallen. — Alle sind isomorph; wie Vf. gefunden, liefert das La-Salz mit dem Cerosalz Mischkristalle. Die Konstante c (Vertikale) nimmt mit zunehmendem Atomgewicht ab. (Z. f. anorg. Ch. **39**. 261—95. 10/5. [15/3.] Prag. Chem. Lab. d. k. k. böhm. Univ.) MEUSSER.

Jean Sterba, *Beitrag zum Studium einiger Ceriumverbindungen.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1901**. II. 573. 618; **1902**. I. 1347; II. 562.) Nachzutragen ist folgendes. Über die Darst. und Reinigung des Ceroxyds: Zur Abscheidung u. zum Nachweis von Eisen in Ggw. von überschüssigem Cer leistet folgende, rasche Methode gute Dienste, welche auf der Beobachtung beruht, daſs eine Cerosalzlsg. durch einen geringen Überschuſs von NH_3 nicht sofort gefällt wird. Man reduziert zuvor etwa vorhandenes Cerisalz (denn dieses wird durch einen NH_3-Überschuſs sofort gefällt) zur Ceroverb., versetzt die Lsg. des Cerosalzes mit so viel NH_3, bis alles Cer gefällt, und die Rk. eine stark alkal. ist, bringt den Nd. durch Zusatz von Eg. wieder in Lsg., ohne jedoch die alkal. Rk. aufzuheben, und sättigt die Fl. mit H_2S. Man läſst absetzen, filtriert, säuert mit Essigsäure an und verjagt den H_2S. Zur Trennung einer gröſseren Menge Fe von einer kleinen Menge Ce ist die eben beschriebene Methode nicht verwendbar. In diesem Fall scheint die von ROSE zur Trennung von Zirkon und Fe vorgeschlagene Methode die brauchbarste zu sein. Man versetzt die das Ce und Fe enthaltende Lsg. mit Weinsäure, macht sie darauf mit NH_3 deutlich alkal. und fällt das Fe durch H_2S aus.

Über das Cerioxyd: Das durch Glühen des Oxalats, Formiats, Succinats, Acetats und Sulfats, sowie des Cerihydrats gewonnene *Cerioxyd* kann auch bei Abwesenheit fremder Erden infolge der B. höherer Oxyde eine schwach zitronengelbe Farbe besitzen. Die Reinheit des Oxyds hängt also nicht von seiner Farbe, sondern von seinem Verhalten bei der spektralanalytischen Unters. und von der Abwesenheit von Fe und Pt ab. Cernitrat und -carbonat sind für die Darst. von Oxyd ungeeignet. *Cerihydrat*, $CeO_2 \cdot H_2O$, erhält man durch Versetzen einer Cernitratlsg. mit einer k. Natriumsuperoxydlsg.; der voluminöse Nd. wird durch Kochen zitronengelb und dichter. — Das *kristallinische Cerioxyd* ist etwas rötlichbraun gefärbt, wenn es mit der Luft in Berührung gekommen ist, im anderen Fall dagegen schneeweiſs. Dieses Verhalten des Oxyds ist eine Bestätigung der Hypothese des Vf., wonach es sich bei einem gefärbten Oxyd um Superoxydb. handelt.

Verss. zur Darst. von reinem Cerooxyd: Bei der Zers. des Ceroxalats oder -succinats im Vakuum entsteht etwas *Cerooxyd*, gemischt mit Kohle u. Cerioxyd; B. von Carbid findet nicht statt. H reduziert das Cerioxyd entsprechend der angewandten Temperatur, doch entstehen keine einheitlichen Körper, und die Reduktion geht nicht bis zum Ce_2O_3. Zink reduziert das Cerioxyd bei seinem Kp., doch ist das gebildete Cerooxyd nicht rein. Das Cerocarbonat zers. sich im Vakuum ohne B. von reinem Cerooxyd.

Über das Ceriumsulfid: Durch Einw. von trocknem H_2S auf Cerioxyd, Cerihydrat, Cerosulfat oder Cerocarbonat entsteht stets bei lebhafter Rotglut *Cerosulfid*, Ce_2S_3. Purpurrotes, etwas schwärzlich getöntes, mikrokristallinisches, luftbeständiges Pulver, geht beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von S-Dämpfen, welche verbrennen, in ein Gemisch von Cerioxyd u. Cerosulfat über, wird durch verd. SS. in der Kälte unter H_2S-Entw. zers. Rauchende HNO_3 reagiert mit dem Sulfid unter Glüherscheinungen u. Abscheidung von S, HF unter B. von voluminösem Cerofluorid. K. oder sd. W. ist ohne merkliche Einw., ebenso Schwefelammon u. Alkalipersulfid. Durch Erhitzen mit S im H-Strom oder mit S im Rohr

auf 300° wird kein höheres Sulfid gebildet. — Wird Cerioxyd, und zwar am besten das schneeweiße, wie es durch Schm. des Oxyds mit KOH oder NaCl erhalten wird, in einem feuchten H_2S-Strom vorsichtig etwa eine Stunde lang erhitzt, so bildet sich ein goldgelbes *Oxysulfid*, dessen Zus. sich der Formel Ce_2O_2S nähert. Letzteres geht an der Luft langsam in ein beständigeres, grasgrünes Oxysulfid über. — In der Kälte reagiert H_2S ebenfalls mit dem Cerioxyd u. -hydrat, jedoch entsteht hierbei keine einheitliche Verb. u. der im Reaktionsprod. enthaltene S ist nur mechanisch beigemischt, höchstens bildet sich eine Spur von Sulfat. Das von Mosander beschriebene, goldgelbe, kristallinische Sulfid existiert nicht und dürfte nichts anderes als kristallinisches Schwefeleisen gewesen sein. — Sd. S reagiert auf das Cerioxyd nicht merklich.

Über das Ceriumoxycarbid: Durch Reduktion des Cerioxyds mit Kohle in Ggw. von Sn bilden sich Legierungen von wechselndem Cergehalt. (Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 193—232. Juni.) Düsterbehn.

G. Urbain und **H. Lacombe**, *Über die Darstellung der Samarerde und über das Atomgewicht des Samariums.* Vff. haben mit Hilfe der kürzlich von ihnen aufgefundenen Trennungsmethode (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 792; **138**. 84; C. **1904**. I. 52. 541) 150 g völlig reines Samariumoxyd dargestellt und bei der Atomgewichtsbest. Werte erhalten, aus denen geschlossen werden kann, daß das Atomgewicht des Sa nicht weit von 150,34 (O = 16) entfernt sein kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1166—68. [9/5*.].) Düsterbehn.

Otto Hauser, *Über basisches Zirkonsulfat.* Vorläufige Mitteilung. Bisher fehlte es an genügend swl. Verbb. des Zirkons, die eine bequeme Reinigung gestatteten. Die älteren Angaben über basische Zirkonsulfate haben nur beschränkten Wert, einmal, weil die Temperatur und zweitens die Verzögerungserscheinungen nicht genügend berücksichtigt wurden. Eine systematische Unters. hat aber Klarheit gebracht. Bei 40° wird wasserfreies Zirkonsulfat unter Umwandlung in $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ reichlich aufgenommen. 100 Tle. Lsg. enthalten dann 59,3 Tle. des Hydrats. Beim Verdünnen mit W. bleiben solche Lsgg. zunächst klar, erleiden aber mit steigendem Zusatz eine hydrolytische Zers. unter Abscheidung eines basischen Sulfats der Zus. $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$. Die B. dieses Salzes vollzieht sich sehr langsam, in 30 und mehr Stunden. Über 50° bleibt sie überhaupt aus. Um das basische Salz zu erhalten, befreit man Zirkonsulfat aus Oxyd und konz. H_2SO_4 durch Erhitzen auf 370—380° von freier S., löst 1 Tl. in 15 Tln. W. und läßt bei 39—40° im Thermostaten stehen. Nach ca. 5 Stunden scheiden sich ca. 75% des Sulfats in mkr. doppelbrechenden Nadeln aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2024—26. 28/5. [5/5.] Charlottenburg. Anorg.-chem. Lab. der Techn. Hochsch.) Meusser.

R. F. Weinland u. **A. Koch**, *Die aus dem grünen Chromchlorid(bromid)hydrat durch Silbersalze fällbaren Chlormengen.* Die Vff. haben es unternommen, die Widersprüche über diese Fällungen aufzuklären. Sie fanden, daß S.-Zusatz der hierbei am meisten beeinflussende Faktor ist, daß aber auch die Zeit berücksichtigt werden muß. — I. Das benutzte *Chromchloridhydrat*, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, bildete grüne, sechsseitige Täfelchen, die nach **Plieninger** optisch zweiachsig und von mono- oder asymmetrischem Typus sind. Ihre wss. Lsg. ist durch Hydrolyse sauer, die alkoh. neutral. Bei den Fällungsverss. mit $AgNO_3$ ohne S.-Zusatz zeigte sich ein Anwachsen des sogleich gefällten Cl mit gesteigertem $AgNO_3$. Mit 3 Mol. $AgNO_3$ war die gefällte Menge bei Zimmertemperatur nicht viel von der bei 0° verschieden. Verdünnung hat auch einen kleinen vermehrenden Einfluß. Filtriert man erst 20—30 Minuten nach der Fällung, so findet man 1% Cl mehr als bei sofortiger Filtration, d. h.

man findet bei 6 Mol. $AgNO_3$ so viel Cl als sonst bei ca. 10 Mol. Durch das Dreifache der berechneten Menge Ag_2SO_4 wird alles Cl gefällt. $AgClO_3$ verhält sich wieder dem Nitrat ähnlich. Durch Steigerung von Silberperchlorat vermindert sich die Menge des sogleich gefällten AgCl. Bei einem Gesamtvolumen von 25 ccm auf 0,1 g $CrCl_3$ werden durch 6—48 Mol. Perchlorat annähernd $^3/_4$ des vorhandenen Cl gefällt. Bei einer Verdünnung von 100 ccm wird diese Menge von 9—24 Mol. Perchlorat niedergeschlagen. AgCl ist nach blinden Verss. in Lsgg. von $AgClO_4$ unl. $AgMnO_4$ verhält sich dem Nitrat ähnlich. Durch 4 Mol. $AgNO_3$ wird bei gewöhnlicher Temperatur alles Cl gefällt, ebenso fast durch 3 Mol. Silberlaktat. Am stärksten wirkt das Acetat, bei 0° fällt die für 3 Atome berechnete Menge alles Cl. Aufser von der Menge und Natur des Silbersalzes hängt die Fällung von der Menge der zugesetzten S. ab. Es wurden hierüber Verss. gemacht, einmal bei gleichbleibender Anzahl Moleküle Silbersalz und variiertem Zusatz von S., und umgekehrt. Man sieht, dafs $^1/_8$ Mol. HNO_3 nur die Fällung von $^2/_3$ des Cl eines Mol. Chromchlorid durch $AgNO_3$ erlaubt, und dafs in Ggw. von 6 Mol. HNO_3 nur $^1/_3$ zur Abscheidung gelangt. Bei gewöhnlicher Temperatur sind gröfsere Mengen HNO_3 zur Erzielung desselben Effektes nötig. Versucht man, Cl durch Vermehrung von $AgNO_3$ in Ggw. von HNO_3 zu fällen, so erkennt man, dafs nur durch grofse Steigerung jener Substanz das Ziel erreicht wird. Die Verdünnung hat keinen Einfluſs. Die Fällung wächst mit der Zeit nur sehr wenig. $^1/_4$ Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. Chromchloridhydrat hat zur Folge, dafs nur $^2/_3$ gegen $^{12}/_{13}$ ohne S. niedergeschlagen werden. Die Abnahme ist aber nicht so grofs wie bei HNO_3 und bleibt bei 15% stehen, selbst wenn die H_2SO_4 auf 136 Mol. vermehrt wird. Der Einfluſs von $HClO_3$ entspricht dem von HNO_3, ist aber noch beträchtlicher. In Ggw. von $^1/_{20}$ Mol. $HClO_3$ werden $^2/_3$, in Ggw. von 3 Mol. $^1/_3$ Cl gefällt. $HClO_4$ wirkt ähnlich wie die vorige. Durch Steigerung der Überchlorsäure auf 500 Mol. wird wie bei Chlorsäure nicht mehr Cl niedergeschlagen. Durch 6 Mol. Permangansäure erreicht man, dafs nur $^1/_3$ des Cl herausfällt. Milchsäure hat eine weniger hindernde Wirkung. Am schwächsten wirkt aber Essigsäure. Selbst in Ggw. von 400—500 Mol. wird noch $^2/_3$ des Cl gefällt. Es ist demnach die Wirkung der Säuren im wesentlichen eine solche der H-Ionen und wird modifiziert dadurch, dafs die betreffenden Silbersalze ohne SS. verschiedene Mengen Cl niederschlagen. Die Wirkung des Anions kommt also auch in Betracht. Das Chromchlorid ist nach den Vff. das erste Reagens, das bei quantitativer Unters. für Anionen einen Einfluſs zeigt. Das grüne Chromchloridhydrat geht in verd. wss. Lsg. in das grauviolette isomere über. Säuren verlangsamen den Übergang, und daraus erklärt sich, dafs Ag-Salze bei Zusatz von Säuren weniger Cl fällen. Die Verss. bestätigten diese Auffassung. Denn, wenn die S. unmittelbar vor der Fällung hinzugesetzt wurde, war sie viel gröfser, als wenn sie unmittelbar nach Herst. der wss. Lsg. zugegeben wurde. In alkoh. Lsg. des grünen Chromchlorids wird durch 6 Mol. $AgNO_3$ auf 1 Mol. Chlorid bei 0° sofort alles Cl gefällt. HNO_3 reduziert auch hier die Fällung, aber bei 6—12 Mol. nur auf $^3/_4$ des Gesamtchlors. — II. Grünes *Cäsiumchloriddoppelsalz*, $CrCl_3 \cdot 2\,CsCl \cdot 4\,H_2O$. Während Werner und Gubser nach ihrer Titrationsmethode $^3/_5$ des Cl gefällt erhielten, fanden die Vff., dafs ohne HNO_3 mehr Cl abgeschieden wird, und zwar durch die für 5 Atome Cl berechnete Menge $AgNO_3$ $^5/_6$ Cl. Mit 6—100 Mol. S. auf 1 Mol. Doppelsalz fällt nur $^3/_5$ des Gesamtchlors. Das Doppelsalz verhält sich in wss. Lsg. gegen $AgNO_3$, als wenn Chromchlorid allein vorhanden wäre; es ist also jenes wahrscheinlich in seine Komponenten zerfallen. Anwesende Neutralsalze ändern die Menge des fällbaren Cl nicht. — III. Grünes *Chrombromidhydrat*, $CrBr_3 \cdot 6\,H_2O$, bildet sechsseitige Täfelchen und löst sich in W. mit saurer Rk., in starkem A. mit neutraler. Alle Ag-Salze fällten hier sofort das gesamte Br schon bei 0°, in Ggw. von HNO_3 (6—9 Mol.) jedoch $^3/_4$. Wird die Konzentration der

HNO_3 vermehrt, so wächst auch die gefällte Menge Br. Durch $HClO_4$ u. $AgClO_4$ wird die Fällung bis auf $^1/_3$ herabgemindert. Den Übergang des grünen in das grauviolette Salz verzögern die starken Säuren hier nicht. Bei Verss. mit dem grauvioletten Cl-Salz fanden die Vff., daſs ca. 1% zu wenig Cl gefällt wurde. Die Vermutung, daſs dieser Betrag auf Verunreinigung mit grünem Salz zurückzuführen sei, hat sich dadurch bestätigt, daſs nach Reinigung durch Auflösen in wenig W. und Einleiten von HCl sogleich alles Cl gefällt wurde. Das reine Salz bildet vier- oder sechsseitige Säulchen und Zwillinge, selten rautenförmige Täfelchen. (Z. f. anorg. Ch. **39**. 296—329. 10/5. [27/3.] Tübingen. Chem. Inst.) MEUSSER.

Henri Moissan und **A. Kousnetzow**, *Über ein Chromwolframdoppelcarbid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 562—65. 20/5. — C. **1903**. II. 705.), DÜSTERB.

C. Reichard, *Über die Einwirkung salpetrigsaurer Alkalien auf Nickelsalze.* Als Unterscheidungsmittel von Co und Ni dient bekanntlich ihr verschiedenes Verhalten gegen Kaliumnitrit in essigsaurer Lsg. Unter gewissen Umständen liefert aber auch Ni gelb gefärbte kristallinische Nitritverbb., und zwar bei Ggw. von Ca, Ba, Sr, Nickelkalium-Erdalkalinitrite, die in k. W. auch bei Ggw. von Essigsäure swl. sind. Die Erdalkalien müssen als l. Salze, nicht nur als Oxyde der Superoxyde vorhanden sein. Ein Zusatz von Essigsäure darf erst zum Schluſs erfolgen, anderenfalls überhaupt eine Ausscheidung der Nickeldoppelnitrite unterbleibt. Beim Erhitzen löst sich der Nd. mit auffällig hellgrüner Farbe. Das sich aus dieser Lsg. wieder ausscheidende Doppelnitrit ist zuerst gleichfalls grün und wird erst allmählich wieder gelb. Bei Lampenlicht erscheint auch der gelbe Nd. vollkommen hellgrün. Das Ca-Salz ist erheblich löslicher als die Ba- oder Sr-Salze. Mg-Zn-Cd liefern keine Ndd., dagegen scheint Be ein Nickeldoppelnitrit zu geben. Natriumnitrit ist auch nicht im Stande, derartige Doppelsalze zu bilden, auch setzt sich Natriumnitrit nicht mit Kalisalzen derartig um, daſs Kaliumnitrit gebildet würde, u. dann Doppelsalzbildung erfolgte, so daſs allein Kaliumnitrit als solches zur Rk. befähigt ist. Wird während der Rk. Kaliumnitrat irgendwie zu Nitrit reduziert, so reagiert dieses. (Chem.-Ztg. **28**. 479—80. 18/5.) WOY.

E. Philip Harrison, *Ausdehnungskoeffizient von reinem Nickel.* Die Erwärmung des reinen Ni-Drahtes geschah elektrisch, wobei die Temperatur aus dem Widerstand, deren Beziehungen bekannt sind, genommen wurde. Von einem 60 cm langen Draht wurde die Verlängerung von 4,5 cm, deren Temperatur man als konstant ansehen konnte, mit zwei Mikroskopen abgelesen (wegen des App. s. Original). Die Beziehung zwischen Temperaturänderung 0—500° und Verlängerung ist im Original graphisch dargestellt. Bis 365° verläuft die Kurve regelmäſsig. Zwischen 365—380° tritt eine anormale Ausdehnungsänderung ein, während über 380° die Kurve wieder regelmäſsig und linear ist. Diese Gestalt bleibt, ob mit Temperatursteigerung oder umgekehrt abgelesen wird. Der Draht nahm nach der Abkühlung immer die ursprüngliche Länge an. Der Ausdehnungskoeffizient zwischen 0—300° kann durch die parabolische Formel $\alpha_t = 10^{-6}\,(1280 + 0{,}75\,t + 0{,}0035\,t^2)$ berechnet werden. Die abweichende Ausdehnung zwischen 340—370° fällt ungefähr mit dem Gebiet zusammen, bei dem Änderung der thermoelektrischen Kraft und des Widerstandes derselben Ni-Probe beobachtet wurden. (Philos. Mag. [6] **7**. 626 bis 634. Juni. Cambridge. Kings College.) MEUSSER.

C. Runge u. **J. Precht**, *Funkenspektrum des Radiums.* Die Vff. nehmen das Funkenspektrum eines sehr reinen Präparats mittels eines ROWLANDschen Konkavgitters von 1 m Krümmungsradius auf. Da mit geringer Dispersion, aber ge-

steigerter Intensität und stark sensibilisierten Platten gearbeitet wird, finden sich namentlich im roten Teil des Spektrums eine Zahl neuer Linien. Zum Schluſs wird eine vollständige Tabelle aller Ra-Linien mit Intensitätsschätzung gegeben mit Gegenüberstellung der Messungen anderer Forscher. Eine Zahl von Linien wird dem Ra abgesprochen. (Ann. der Physik [4] **14**. 418—22. 2/5. [27/2.] Hannover. Phys. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

Bertram B. Boltwood, *Radium in Uranverbindungen.* Vf. hat in einer Anzahl Uranmineralien (Uraninit, Gummit, Uranophan, Samarskit) gefunden, daſs der Radiumgehalt derselben in direktem Verhältnis zu dem Gehalt an Uran steht. Die Mineralien wurden in einem geschlossenen App. unter mäſsiger Erwärmung zers., die hierbei abgegebene Emanation aufgefangen u. ihre Stärke an der entladenden Wirkung auf ein Elektroskop gemessen. Da nach RUTHERFORD die abgegebene Emanation dem Radiumgehalt proportional ist, so gibt die Geschwindigkeit der Entladung zugleich ein Maſs für die Menge Ra in dem untersuchten Mineral. Bei Uranophan, der schon bei gewöhnlicher Temperatur dauernd Emanation abgibt, war eine kleine Abweichung vorhanden. Das Resultat steht im Einklang mit der Vermutung J. J. THOMSONs und RUTHERFORDs, daſs Ra durch Zerfall von U gebildet wird. Wenn es sich sonach um eine Art Gleichgewichtszustand zwischen U und Ra handelt, so ist es sehr unwahrscheinlich, daſs jemals ein Ra-reicheres Mineral als die Pechblende gefunden werden würde, die den gröſsten U-Gehalt hat. Nach vorläufigen Versuchen scheint auch die Menge Polonium in gewissen Mineralien dem U-Gehalt proportional zu sein. (Engin. and Mining Journ. **77**. 756. 12/5. Sep.) MITTASCH.

William Ackroyd, *Die Einwirkung von Radiumstrahlen auf die Halogenide der Alkalimetalle und analoge, durch Hitze hervorgebrachte Erscheinungen.* Es wurde die Einw. von γ-Strahlen aus Radiumbromid im violetten Glasrohr auf die Chloride des Li, Na, K, Rb und Cs untersucht. Die hervorgerufenen Farbänderungen erlauben eine Einteilung der Verbb. in zwei Untergruppen: zur ersten gehören LiCl und NaCl, zur zweiten KCl, RbCl u. CsCl. Die beobachteten Effekte sind: weiſs bei LiCl, orange bei NaCl, violett bei KCl, blaugrün bei RbCl, grün bei CsCl; jede Untergruppe richtet sich nach dem Gesetz der konstitutiven Farben (Chem. News **67**. 27; C. **93**. I. 379). — Die Unterschiede in der Molekularaggregation, wie sie in dem reziproken Wert des spezifischen Volumens zum Ausdruck kommt, ergeben die gleiche Einteilung in zwei Untergruppen. — Im Dunkeln sind die gebildeten Farben relativ beständig; die Geschwindigkeit, mit der sie bei Tageslicht verschwinden oder verbleichen, variiert mit der Intensität des Lichtes. — Die relative Energieausgabe der γ-Strahlen, welche die Farbänderungen hervorrufen, nimmt ab mit zunehmendem Molekulargewicht; mit anderen Worten, die Empfindlichkeit gegenüber der Einw. der γ-Strahlen nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. — Wenn die induzierte Phosphoreszenz nicht mehr sichtbar ist, so kann sie durch unsichtbare Hitze wieder hergestellt werden; bei geschmolzenem LiCl reicht hierfür eine Temperatur von 37° aus. — Die verschiedenen Erscheinungen entsprechen in vieler Beziehung den in anderen Substanzen hervorgerufenen Wärmewirkungen; beides sind offenbar physikalische Änderungen. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 108. 14/5. [5/5.*].) HENLE.

E. Spelta, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Metalloxyde.* Mit PbO trat keine Rk. ein, wohl aber schon in der Kälte mit PbO_2, wahrscheinlich nach der Gleichung: $2PbO + SO_2Cl_2 = PbSO_4 + PbCl_2 + O_2$. Beim Erhitzen mit etwas überschüssigem SO_2Cl_2 entwickelt sich neben O noch Cl, wohl durch die oxydierende Wirkung des PbO_2. Mit auf trockenem Wege gewonnenen HgO reagiert SO_2Cl_2

nicht, wohl aber mit dem auf feuchtem Wege niedergeschlagenen, gemäfs der Gleichung: $2HgO + SO_2Cl_2 = HgSO_4 + HgCl_2$, bei Überschufs an SO_2Cl_2 unter gleichzeitiger B. von SO_3. — Nach diesen Verss. spaltet sich daher SO_2Cl_2 ebenso leicht, wie es aus seinen Komponenten entsteht, in diese, u. darauf, auf die wenig stabile Bindung zwischen SO_2 u. Cl_2, ist auch seine chlorierende Wirkung zurückzuführen. Diese Sprengung der Bindung wird besonders durch Elemente mit elektropositivem Charakter oder ähnlichen hervorgerufen, oft aber erst durch Katalysatoren bewirkt. Man erhält in dieser Weise auch SO_3, das dann mit überschüssigem Metalloxyd das betreffende Sulfat liefert. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 262—67. 19/4. Parma. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Edward W. Morley, *Dampfdruck des Quecksilbers.* Von den vier bekannten Bestst. und Berechnungen für den Dampfdruck des Quecksilbers von 0—50° sind die von REGNAULT u. HAGEN wegen nicht ausreichender Genauigkeit auszuscheiden. HERTZs Berechnungen von 0—50° beruhen auf Messungen von 89—206° und sind ungenau um 0,02 mm, indessen können die Resultate nicht angefochten werden, bis direkte Messungen ausgeführt sind. RAMSAY u. YOUNG haben die Dampfdrucke für 40—100° extrapoliert. Zwischen den Werten der letzteren u. denen von HERTZ ist bei 40° eine Differenz von 27%. VAN DER PLAATS bestimmte den Dampfdruck nach einer dynamischen Methode, die richtige Resultate geben sollte; aber während es HERTZ unmöglich war, bei 50° eine direkte Best. auszuführen, hätte es nach VAN DER PLAATS noch bei 30° möglich sein müssen. Die neuen Verss. führte Vf. so aus, dafs er CO_2, resp. H_2 durch Gefäfse mit Hg leitete u. die Gewichtsabnahme derselben bestimmte. Er fand durch Berechnung den Druck des Dampfes bei 0° = 0,0004, 16° = 0,0012, 30° = 0,003, 50° = 0,011, 70° = 0,040, durch Beobachtung 16° = 0,0010, 30° = 0,0027, 40° = 0,0052, 50° = 0,0013, 60° = 0,0214, 70° = 0,404. (Philos. Mag. [6] **7**. 662—67. Juni.) MEUSSER.

Hanriot, *Über die „kolloidalen Silber"*. Vf. verteidigt seine Auffassung von der Natur des kolloidalen Silbers (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 814; C. **1903**. II. 708) gegen die Ausführungen CHASSEVANTS (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 6; C. **1904**. I. 500.) (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 573—76. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Franz Fischer, *Beiträge zur Kenntnis des anodischen Verhaltens von Kupfer und Aluminium.* Elektrolysiert man Akkumulatorschwefelsäure mit ca. 20 Volt Spannung zwischen Cu-Drähten, so beobachtet man ähnlich wie beim Al eine anodische „Ventilwirkung" und darauffolgende Zerstäubung, die durch den Zerfall von Cuprosulfat in Cuprisulfat und Cu bewirkt ist. Die bisherigen derartigen Beobachtungen beim Cu und Al werden zusammengestellt und diskutiert. Vf. mifst nach dem Kompensationsverf., bei dem ein Telephon als Nullinstrument verwendet wird, die Potentialdifferenz der Cu- oder Al-Anode gegen eine Hg-Vergleichselektrode und die Stromstärke. Beide Gröfsen werden sofort nach einer Spannungserhöhung gemessen und dann ihre freiwillige Änderung nach 4 Minuten bestimmt. Mit steigender Spannung nimmt die Stromstärke anfangs innerhalb der Beobachtungszeit ab, das anodische Potential zu, d. h. das anodische Hemmnis steigt, dann folgt ein Umkehrpunkt, bei dem die Bildungs- u. Zerstörungsgeschwindigkeit des Hemmnisses gleich werden; steigert man die Spannung weiter, so steigt die Stromstärke innerhalb des Beobachtungsintervalls, das Potential der Anode sinkt; schliefslich siedet die H_2SO_4 an der Al-Anode, die Cu-Anode zerstäubt unter singendem Geräusch. Die Lage des Umkehrpunktes sinkt rasch mit steigender Temperatur des Elektrolyten. Beim Cu verschwindet das anodische Hemmnis mit steigender Temperatur doppelt so rasch als beim Al. Da die Schicht nicht nur ihren Widerstand

mit der Temperatur ändert, sondern sich auch auflöst, kann man von einem Temperaturkoeffizient des Schichtwiderstandes nicht sprechen. Beim Arbeiten mit konstanter Spannung geht mit steigender Temperatur die O_2-Entw. zurück, es treten $CuSO_4$ Schlieren, die mit Cu-Staub beladen sind, auf. Bei beiden Metallen steigt die Temperatur an der Anode erst langsam, vom Umkehrpunkt ab immer rascher, bis der Kp. der Lsg. erreicht ist, während sich die Temperatur des Elektrolyten nur wenig ändert. Das Versagen der Ventilwirkung des Al bei zu hoher Klemmspannung ist ein rein thermischer Effekt, es beruht auf der Zerstörung der Oxydhaut durch Temperatursteigerung. Die Cu-Anode hat für gleiche Anodenpotentiale höhere Temperaturen als die Al-Anode und zerstäubt bei niederer Spannung, als das Al den Kp. der Lsg. erreicht. Kühlt man die (röhrenförmige) Anode, so kann man die Ventilwirkung bis zu sehr hohen Spannungen erhalten, namentlich beim Al, wo man bei guter Kühlung bis 200 Volt gelangen kann; dabei überzieht sich das Al mit einer mehrere Zehntel mm dicken $Al(OH)_3$-Schicht. Benutzt man ein gekühltes Cu-Rohr bei 220 Volt und Vorschaltung einer Lampe, so zerstäubt das Cu periodisch. — Die Ursache des anodischen Stromverbrauches ist bei beiden Elektroden dieselbe.

Kehrt man die Stromrichtung nach Herst. einer genügend dicken $Al(OH)_3$-Schicht um, so bleibt die Stromstärke die gleiche, die Spannung an der Elektrode sinkt aber um 0,3—0,4 Volt. Der hohe anodische Spannungsverbrauch der Al-Elektrode wird im wesentlichen durch Übergangswiderstand erzeugt; die anodische Polarisation ist an ihm nur mit einem Betrage beteiligt, wie er einer gewöhnlichen O_2-Polarisation zukommt. Durch anodische Polarisation wird Al Sauerstoffelektrode wie anodisch polarisiertes Pt. — Die Dicken der ausgewachsenen $Al(OH)_3$-Häute auf gekühlten Anoden sind den Spannungen proportional. Die von der Klemmspannung unabhängige Endstromstärke bei Verwendung von Al-Anoden ist das Mafs für die in allen Verss. gleiche Auflösungsgeschwindigkeit der Schichtsubstanz durch den Elektrolyten. Die Hydroxydhäute sind starr und dicht, vielleicht weil die Schicht durch elektrische Endosmose an der Anode austrocknet und sich anlegt, an der Kathode quillt und sich lockert.

Beim Cu entsteht die Stromhemmung erst bei höheren Stromdichten, wenn die Bildungsgeschwindigkeit des $CuSO_4$ die Lösungsgeschwindigkeit übersteigt. Bei höherer Anodentemperatur bildet sich mehr Cu_2SO_4, das in dem kälteren Elektrolyten zerfällt; am deutlichsten wird dies am Kp. der Lsg., wo der Wasserdampf das Gemisch der Sulfate zerbläst. In alkal. oder schwach sauren Lsgg. hydrolysiert das $CuSO_4$, und die Anode zerstäubt zu $Cu(OH)_2$, ein Beweis dafür, dafs der Cu-Staub nicht mechanisch losgerissen wird. Vf. zeigt durch quantitative Best. des Cupro- u. Cuprikupfers, dafs die Rk. in dem angenommenen Sinne vor sich geht. Die Menge des Cuprokupfers steigt mit der Konzentration der S., weil der Kp. der Lsg., d. h. die Schichttemperatur höher wird. Bis 50% des Anodenkupfers kann primär einwertig in Lsg. gehen. (Z. f. physik. Ch. **48**. 177—219. 27/5. Freiburg i/B. Phys.-Chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

Albert Granger, *Über ein Kadmiumarsenid.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **3**. 568—70. 20/5. — C. **1904**. I. 919.) Düsterbehn.

K. Elbs und **H. Thümmel**, *Anodisches Verhalten von Zinn, Antimon und Wismut.* Die Metalle werden in Stabform mit wechselnder Oberfläche in Lsgg. von NaCl, Na_2SO_4, HCl u. H_2SO_4 verwendet. Sn löst sich bei allen angewendeten Temperaturen (18—100°), allen Konzentrationen (0,1—2-n.) und allen Stromdichten (1—100 Amp/qcm) fast ausschliefslich als zweiwertiges Metall (zu 91—100%). Sb gibt ausschliefslich Verbb. mit dreiwertigem Metall; nur in HCl- u. konzentrierter

NaCl-Lagg. ist die Elektrolyse durchzuführen; in verdd. NaCl-Lagg. stört die Oxychloridbildung. In Na_2SO_4- u. H_2SO_4-Lagg. kommt kein Strom zustande, so daſs man aus Pb—Na_2SO_4-Lag.—Sb ein „Stromventil" herstellen kann, das den Strom nur in der Richtung vom Pb zum Sb hindurchgehen läſst (bis 18 Volt erprobt). Das Bi verhält sich dem Sb ähnlich; es bilden sich nur Verbb. des dreiwertigen Bi. In allen Sulfatlagg. (H_2, $(NH_4)_2$, Na_2, K_2) wird der Strom schnell durch B. einer dünnen, grauen Haut unterbrochen. (Z. f. Elektrochemie **10**. 364—67. 20/5. [22/4.] Gieſsen. Phys.-Chem. Univ.-Lab.) W. A. Roth-Berlin.

Ernst Cohen, *Physikalisch-chemische Studien am Zinn. V.* Vf. berichtet unter Aufführung von Abbildungen von einem eklatanten Fall von Zinnpest. (Orgelpfeifen einer Kirche, die starken Temperaturschwankungen ausgesetzt waren.) — Das vom Vf. früher benutzte Material war Banka-Zinn, dessen Zinngehalt konstant 99,95—99,96% beträgt. Mikrochemisch lieſs sich nur eine Spur Pb (nach früheren Analysen im Banka-Zinn zu 0,014—0,017% enthalten) nachweisen. (Z. f. physik. Ch. **43**. 243—45. 27/5. [März.] Utrecht.) W. A. Roth-Berlin.

Daniel Berthelot, *Schmelzpunkt des Goldes.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der bisherigen Bestst. des F. des Au und hebt hervor, daſs gut übereinstimmende Resultate erst erhalten worden sind, seitdem man einerseits die elektrische Heizung eingeführt, andererseits Gasthermometer aus Porzellan aufgegeben hat. Vf. hat die Temperatur aus der Änderung der D. der Luft nach einer optischen Methode bestimmt, während Holborn u. Day mit einem N-Thermometer aus Pt u. Jacquerod u. Perrot (s. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1032; C. **1904**. I. 1477) mit einem Thermometer aus Quarz gearbeitet haben. Um die gemessenen Werte auf absolutes Maſs (unter Berücksichtigung der Molekularattraktion nach van der Waals) zu bringen, werden Korrekturglieder berechnet, welche folgende Resultate geben:

	D. Berthelot	Holborn u. Day	Jacq. u. Perrot
	1898	1900	1904
F. des Au korrigiert . .	1065,6°	1064,3°	1067,4°

Die Übereinstimmung der Zahlen ist sehr gut. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1153—56. [9/5.*].) Mittasch.

Berthelot, *Chemischer Einfluſs des Lichtes: Einwirkung von Salzsäure auf Platin und Gold.* Wie Vf. durch eine Reihe von Verss. nachzuweisen vermochte, ist Gold u. Platin bei gewönlicher Temperatur nicht mehr gegen rauchende HCl (D. 1.178) beständig, wenn die Einw. im Licht stattfindet, u. vor allem, wenn noch eine Spur eines an der Luft sich weiteroxydierenden Salzes, z. B. Manganchlorür, zugesetzt wird. In völliger Dunkelheit tritt auch in Ggw. von Manganchlorür eine Rk. nicht ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1297—99. [31/5*.].) Düsterbehn.

Jas. Lewis Howe, *Ruthenium V. Die Chloride.* (Forts. von Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 775; C. **1902**. I. 18.) In der letzten Mitteilung (l. c.) hat Vf. Cäsium- u. Rubidiumchlorruthenat u. eine Cäsiumaquochlorruthenat genannte Verb. beschrieben. Die Fortführung der Verss. hat zur Auffindung einer allgemeinen Methode zur Darst. sowohl der Chlorruthenate $X_2Ru^{IV}Cl_6$, also auch der „Aquo"-chlorruthenate geführt.

Wird eine sehr verd. Lag. des gewöhnlichen Rutheniumtrichlorids (aus Rutheniumtetroxyd oder wasserhaltigem Sesquioxyd + HCl) mit HCl und A. gekocht, so geht die tiefgelbrote Färbung der Lag. allmählich in eine hellgelbe über. Wird die Lag. nun mit Alkalichlorid eingedampft, so scheiden sich rosa bis tiefrot gefärbte

Kristalle aus, die den gewöhnlichen Chlorrutheniten $X_2Ru^{III}Cl_5$ ähnlich, aber heller und durchscheinend sind. Diese Umwandlung kann aufser durch A. auch durch Oxalsäure und wahrscheinlich auch durch $SnCl_2$ bewirkt werden. Diese Kristalle stellen die *Aquochlorruthenate* dar. Ihre Zus. entspricht der Formel $X_2RuCl_5H_2O$, doch formuliert sie Vf. zur Unterscheidung von den gewöhnlichen, wasserhaltigen Chlorrutheniten: $X_2Ru(OH_2)Cl_5$. Die „Aquo"chlorruthenate sind deutlich von den isomeren Chlorrutheniten verschieden. Sie sind bis zu 140° beständig, verlieren aber bei 180° schnell W. unter Zurücklassung des Salzes X_2RuCl_5. Die Kristalle des entwässerten Kaliumaquoruthenats bewahren die Form des Aquosalzes, nur sind sie in dünner Schicht opak. Ihre Lsg. verhält sich vollkommen verschieden von der Lsg. des isomeren Kaliumchlorruthenits. Sie reagiert wie das ursprüngliche Aquosalz. Es mufs demnach zwischen 2 bestimmten Salzen der Formel X_2RuCl_5 unterschieden werden. Beide Salze werden in ähnlicher Weise in W. unter Erhöhung der Leitfähigkeit der Lsg. zers., doch erfolgt die Erhöhung der Leitfähigkeit beim Aquosalze bedeutend langsamer. Die charakteristischste Rk. der Aquosalze ist, dafs ihre Lsg. durch Chlor- oder Bromdämpfe sofort dunkel gefärbt wird, ein Verhalten, das bisher bei keiner anderen Klasse von Rutheniumsalzen beobachtet worden ist. Diese Rk. beruht auf der B. von Chlorruthenaten (oder Bromruthenaten) der Formel X_2RuCl_6. Die Chlorruthenate können deshalb sehr leicht in der Weise dargestellt werden, dafs durch eine k. konz. Lsg. der Aquochlorruthenate, am besten bei Ggw. von viel überschüssiger HCl, Cl in schnellem Strome geleitet wird. Ist die Lsg. genügend konz., so scheiden sich die Chlorruthenate in Form kleiner schwarzer Oktaeder aus, die einen eigentümlichen grünlichen Schein zeigen, den keine andere Haloidverb. des Rutheniums besitzt. Die Salze können deshalb, wenn sie einigermafsen rein sind, schon durch das Aussehen identifiziert werden. Auf diese Weise wurden das Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumchlorruthenat und einige Bromruthenate dargestellt, die später beschrieben werden. ANTONY hat ein Kaliumchlorruthenat, K_2RuCl_6, in der Weise erhalten, dafs er 6 Tle. NaOH mit 1 Tle. vollkommen reinen Rutheniums schmolz, kleine Mengen $KClO_3$ bis zur vollständigen Lsg. des Metalls zersetzte und die erkaltete Schmelze mit sehr verdünnter HCl versetzte. Das so dargestellte Salz ist in Farbe u. Löslichkeit vollkommen verschieden von dem vom Vf. durch Einw. von Cl auf Kaliumaquochlorruthenat erhaltenen Kaliumchlorruthenat. Das Salz von ANTONY ist rötlich braun gefärbt und in k. W. wl., während das Salz des Vfs. die oben beschriebene charakteristische Färbung besitzt u. sich in k. W. sehrleicht unter schneller Zers. löst. Es scheint demnach unter den Chloriden des Rutheniums drei Paare von Isomeren zu geben, u. zwar: $K_2RuCl_5 \cdot H_2O$ Monohydrat des Kaliumchlorruthenits (MIOLATI u. TAGIURI, Gaz. chim. ital. **30**. II. 559; C. **1901**. I. 501) u. $K_2Ru(OH_2)Cl_5$ „Aquo"chlorruthenat. — K_2RuCl_5: Chlorruthenit und entwässertes „Aquo"chlorruthenat — K_2RuCl_6: Chlorruthenat aus K_2RuO_4 + HCl und Chlorruthenat aus $K_2Ru(OH_2)Cl_5$ + Cl.

Experimentelles. *Kaliumaquochlorruthenat*, $K_2Ru(OH_2)Cl_5$. Scheinbar orthorhombische Oktaeder, häufig mit Basal- und Prismenflächen. Sll. in W., die Lsg. wird erst bei grofser Verd. langsam hydrolysiert. Beim Kochen wird die Lsg. dunkel, ohne sofort einen Nd. zu geben. Diese dunkle Lsg. wird auf Zusatz von HCl nicht sofort verändert (Unterschied von den Chlorruthenaten), bekommt aber allmählich eine mehr gelbe Färbung mit rötlichem Anflug. Die wss. Lsg. wird durch Chlor- oder Bromw. sofort dunkel gefärbt. Mit Alkalien gibt sie schmutzig weifsen Nd., der bald schwarz wird (Lsgg. des Trichlorids geben sofort schwarzen Nd.). Die anderen Rkk. des Salzes sind dieselben, wie bei allen Rutheniumchloridlsgg. — *Ammoniumaquochlorruthenat*, $(NH_4)_2Ru(OH_2)Cl_5$. Konnte nur schwer analysenrein erhalten werden. Gleichzeitig scheint ein Salz $(NH_4)Ru(OH_2)Cl_4$ gebilde

zu werden. — *Kaliumchlorruthenat*, K_2RuCl_6, ll. in W. unter Zers. Die wss. Lsg. wird beim Kochen hell rötlich-braun. Beim Zusatz von konz. HCl färbt sich die Lsg. vorrübergehend tief purpurrot. Eine verd. Lsg. in HCl ist rein gelb, eine konz. tief gelbrot gefärbt. — *Ammoniumchlorruthenat*, $(NH_4)_2RuCl_6$, gleicht vollkommen dem K-Salze, ist aber noch leichter l. — *Cäsiumchlorruthenat*, $CsRuCl_6$. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 543—49. Mai [10/3.] Lexington, Va., Washington and Lee Univ.) ALEXANDER.

Henri Moissan und **Wilhelm Manchot**, *Darstellung und Eigenschaften eines Ruthenium-silicids*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 559—62. 20/5.; Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 285—88. Juni. — C. **1903**. II. 653.) DÜSTERBEHN.

Hector Pécheux, *Über eine Eigenschaft der Zinn-Aluminiumlegierungen*. Taucht man eine Stange einer der 4 nicht kristallinischen Zinn-Aluminiumlegierungen, Sn_3Al, Sn_2Al, Sn_3Al, $SnAl_3$, deren Oberfläche zur Erhöhung des Glanzes mit der Feile bearbeitet worden war, in k. dest. W., so entw. sich an den gefeilten Stellen 2—3 Minuten lang reichliche Mengen von Knallgas. Eine zuvor erhitzte oder mit der Feile bearbeitete Zinn- oder Aluminiumstange zeigt die erwähnte Erscheinung nicht, ebensowenig ein nicht mit der Feile bearbeiteter Stab der Legierung, welcher zuvor auf annähernd die gleiche Temperatur erhitzt worden war, wie sie durch das Feilen hervorgerufen wird. — Die Zinn-Aluminiumlegierungen dürften, mit Ausnahme der gelöschten Oberfläche, nur durch Aneinanderlagerung der Moleküle der beiden Metalle entstanden sein, so daſs die angefeilten Stellen in Berührung mit k. W. wie eine Reihe kleiner Thermoelemente wirken u. das W. sofort zers. Sd. dest. W. wird durch einen nicht gefeilten Zinn-Aluminiumstab zers., gerade als ob durch das Wiedererwärmen die Verb. der beiden Metalle an der Oberfläche zerstört würde. Wird ein gefeilter Sn-Al-Stab in eine schwach angesäuerte Kupfersulfatlsg. getaucht, so entw. sich O unter Abscheidung von Cu; ein nicht gefeilter Zinn- oder Aluminiumstab fällt aus der Kupfersulfatlsg, das Cu ohne Gasentw. aus. $ZnSO_4$ verhält sich wie das $CuSO_4$, jedoch ist die O-Entw. hier weniger lebhaft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1170—71. [9/5*.].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

René Locquin, *Verfahren zur Charakterisierung der Fettsäuren*. Das Verf. besteht in der Darst der Semicarbazone der Acetolfettsäureester. Ein Mol. der zu charakterisierenden S. versetzt man in äth. Lsg. nacheinander mit der theoretischen Menge Na und einem Mol. Monochloraceton, destilliert den Ä. ab und erhitzt die M. etwa 4 Stunden lang im Ölbade auf 120—130°:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl + R \cdot COONa = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COO \cdot R + NaCl.$$

Ausbeute 70—75%. Die B. der Semicarbazone vollzieht sich in essigsaurer Lsg. mit der gröſsten Leichtigkeit. — *Buttersäureacetolester*, $C_7H_{12}O_3$, Kp_{25}. 106—107°; *Capronsäureacetolester*, Kp_{10}. 107—108°: *Decylacetolester*, Kp_{25}. 165—170°; *Myristinacetolester*, $C_{17}H_{32}O_3$, F. 42°, Kp_{10}. 224—226°. — *Semicarbazon des Essigsäureacetolesters*, Nadeln aus Methylalkohol, F. 147—148° (149—150° korr.), zl. in W. *Semicarbazon des Buttersäureacetolesters*, Nadeln aus Ä., F. 81—82° (82—83° korr.), ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. *Semicarbazon des Capronsäureacetolesters*, Kristalle aus Bzl. u. PAe. oder verd. A., F. 90° (91° korr.). *Semicarbazon des Decylacetolesters*, F. 103—104° (104—105° korr.), l. in sd. Bzl. *Semicarbazon des My-*

ristinsäureacetolesters, Blättchen aus sd. Holzgeist, F. 110—110,5° (111—112° korr.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1274—76. [24/5.*].) DÜSTERBEHN.

J. Stieglitz und **Henry T. Upson**, *Molekulare Umlagerung der Aminophenylalkylcarbonate.* Bei der Reduktion von o-Nitrophenyläthylcarbonat mit Sn u. HCl entsteht zunächst o-Aminophenyläthylcarbonat, das aber unter gewöhnlichen Umständen sich sofort zu einem Oxyphenylurethan nach dem Schema umlagert:

$$H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4OH.$$

Unter besonderen Bedingungen hat RANSOM (siehe Amer. Chem. J. **23**. 1; Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 199; C. **1900**. I. 413. 543) sowohl die freie Aminoverb. wie ihr Hydrochlorid erhalten. Die freie Base wandelt sich spontan in wenig Stunden in ihr Isomeres um, während das Hydrochlorid in trockenem Zustande beständig ist, in wss. Lsg. aber langsam unter HCl-Abspaltung sich umlagert. Vff. haben die Hydrochloride von 12 verschiedenen Substitutionsprodd. des o-Aminophenylcarbonats, die alle Urethane lieferten, mit Rücksicht auf die Geschwindigkeit der Umsetzung untersucht. Der Gesamtvorgang umfaßt 2 Rkk.: 1. Hydrolyse des Hydrochlorids, augenblicklich und reversibel, nach dem Schema:

$$RO_2CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2Cl + H_2O \rightleftharpoons RO_2CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2OH + HCl.$$

2. Molekulare Umlagerung (wie nachgewiesen wurde, lediglich der freien Base), langsamer verlaufend, nicht reversibel:

$$RO_2CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2OH \longrightarrow HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot COOR + H_2O.$$

Mit Hilfe sofort an den wss. Lsgg. ausgeführter Leitfähigkeitsmessungen (vergl. STIEGLITZ und DERBY, S. 75) wurde der Betrag der Hydrolyse und hieraus die Größe der Affinitätskonstante der untersuchten Base ermittelt; andererseits konnte, da das Verschwinden der freien Base durch Umlagerung nach 2. das hydrolytische Gleichgewicht stört und darum ein unmittelbares Fortschreiten der Rk. 1. im Sinne einer Zunahme der freien S. bewirkt, aus der zeitlichen Zunahme der Leitfähigkeit die Geschwindigkeit der Umwandlung ermittelt werden. Die sehr wenig elektrolytisch dissociierte Base und das größtenteils sich niederschlagende Urethan haben so gut wie keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit; diejenige des (mehr u. mehr abnehmenden) Hydrochloridsalzes wurde in Rechnung gezogen. Die nach der ersten Ordnung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten der Umlagerung zeigen im weiteren Verlauf der Rk. einen leichten Abfall, der wahrscheinlich auf dem Mitreißen eines Teiles der Aminoverb. durch den sich bildenden Nd. des Urethans und der hierdurch bewirkten Verminderung der Konzentration beruht.

Für sieben am eingehendsten untersuchte Verbb. haben die Affinitätskonstanten (K.) und die Geschwindigkeitskonstanten k der Umlagerung bei 0° folgende Werte:

Verbindung	$K.\ 10^{14}$	k
4-Aminophenylmethylcarbonat	27 800	
4-Aminophenyläthylcarbonat	26 500	
2-Aminophenylmethylcarbonat	1 250	0,1017
2-Aminophenyläthylcarbonat	960	0,0578
4-Methyl-2-aminophenyläthylcarbonat	1 225	0,0186
5-Methyl-2-aminophenyläthylcarbonat	2 160	0,0717
6-Methyl-2-aminophenyläthylcarbonat	1 050	0,0659

Hieraus geht hervor: Während nach BREDIG die p-Aminophenylalkylcarbonat Affinitätskonstanten in der Größenordnung des Anilins haben, sind die o-Derivat

ohne Ausnahme viel schwächere Basen, und ihre Affinitätskonstanten betragen nur ca. das 1000-fache von der Dissociationskonstante des W. (= das 55 000-fache von der Affinitätskonstante des W.). Das Resultat steht im Einklange mit Beobachtungen OSTWALDs und anderer Autoren über den Einfluſs negativer Gruppen in der o- u. p-Stellung auf Affinitätskontanten. Von den 3 Kresolderivaten ist die Base mit der Methylgruppe in p-Stellung zur Aminogruppe stärker als die isomeren Basen mit der Methylgruppe in m-Stellung. — Die Koeffizienten der Umwandlungsgeschwindigkeit sind ziemlich hoch; würde die sämtliche Base von Anfang an frei in Lsg. bestehen, so wäre eine 90%ige Umwandlung in 40—120 Min. erreicht. Der durch die Affinitätskonstante gemessene mehr oder weniger positive Charakter der Aminogruppe hat keinen bestimmenden Einfluſs auf die Geschwindigkeit der Umwandlung. Bei praktisch gleichen Affinitätskonstanten können Geschwindigkeitskonstanten im Verhältnis 1 : 5 existieren.

Weitere Verss. betreffen die Umwandlung der *Halogenderivate der o-Aminophenylalkylcarbonate*. Da die Hydrochloride derselben sämtlich in W. unl. sind, muſsten Lsgg. in gleichen Teilen W. und A. verwendet werden. Durch mehr qualitative Leitfähigkeitsbestst. wurden folgende Resultate erhalten, wobei unter t 50% u. t 85% die zur Umsetzung dieser Bruchteile bei 25° erforderlichen Zeiten in Minuten zu verstehen sind:

Base	t 50%	t 85%
2-Aminophenyläthylcarbonat	19	51
2-Amino-6-methylphenyläthylcarbonat	26	85
2-Amino-4-methylphenyläthylcarbonat	70	186
2-Amino-4-chlorphenyläthylcarbonat	23	46
2-Amino-6-chlorphenyläthylcarbonat	4	12
2-Amino-4-bromphenyläthylcarbonat	12	56
2-Amino-4-methyl-6-bromphenyläthylcarbonat	10	22
2-Amino-4-brom-6-methylphenyläthylcarbonat	—	57
2-Amino-4,6-dichlorphenyläthylcarbonat	—	7 (100%)
2-Amino-4-chlor-6-bromphenyläthylcarbonat	—	8 (100%)

Aus diesen Zahlen folgt: Die Methylgruppe in Stellung 4. verzögert die Umwandlung sowohl bei nicht substituierten Verbb. wie bei den Halogenderivaten. Eine Methylgruppe in Stellung 6. verzögert bei 25° die Umlagerung etwas, während sie bei 0° eine geringe Beschleunigung bewirkt. Ein Halogenatom in Stellung 6. bedingt stets eine groſse Zunahme der Geschwindigkeit im Vergleich mit Stellung 4. Die Substitution eines Halogenatoms für H in Stellung 4. hat einen verzögernden Einfluſs. Auch hier existiert kein Zusammenhang zwischen Schwäche der Base u. Umwandlungsgeschwindigkeit. — Ganz allgemein ist es die freie Base, welche die molekulare Umlagerung erfährt; anfängliche Zufügung von S. bewirkt stets eine Abnahme der Geschwindigkeit; nur diese Wirkung eines Säureüberschusses ermöglicht die Herst. von Hydrochloriden der 2 in obiger Zusammenstellung zuletzt genannten Verbb. — Bezüglich zahlreicher Einzelangaben über das Verhalten der untersuchten Basen u. der angewandten Berechnungsmethoden muſs auf das Original verwiesen werden. (Amer. Chem. J. **31**. 458—502. 17/5. [23/4.] Chicago. Kent Chemical Laboratory.) MITTASCH.

Frédéric Reverdin, Auguste Dresel und **Ernest Delétra**, *Über das Chlordinitrotoluol, $C_6H_2CH_3{}^1Cl^3NO_2{}^4NO_2{}^6$, und das Chlortrinitrotoluol, $C_6H\cdot CH_3Cl(NO_2)_3$ (1. 3, 2, 4, 6).* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 631—35. 20/5. — C. **1904**. II. 33.) VOLLAND.

Eyvind Bödtker, *Über die Bildung der Chloraniline.* Vf. hat bei der Reduktion

von Nitrobenzol durch Zinn und Salzsäure mehrfach die B. gröfserer oder geringerer Mengen von *p-Chloranilin* beobachtet. Diese Rk. könnte durch die Gleichung: $C_6H_5NO_2 + HCl + 2H_2 = C_6H_4ClNH_2 + 2H_2O$ ausgedrückt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1174—75. [9/5.*].) DÜSTERBEHN.

P. Lemoult, *Einwirkung von PCl_3 auf einige primäre cyklische Amine in der Siedehitze; Reduktion des PCl_3 unter Bildung von Phosphor.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1666; **138**. 815; C. **1903**. II. 427; **1904**. I. 1203.) Bei der Einw. von PCl_3 auf die cyklischen Amine RNH_2 in der Siedehitze entstehen neben dem bereits von anderen Forschern beobachteten orangegelben, phosphorreichen Körper die gleichen Prodd., wie sie bei der Einw. von PCl_5 erhalten werden, und zwar ohne Gasentw., aber unter Abscheidung von weifsem Phosphor. Trägt man in eine Lsg. von 8 Mol. Anilin in 2—3 Tln. Bzl., Ä. oder Chlf. nach u. nach unter Kühlen 1 Mol. PCl_3, verd. mit dem gleichen Lösungsmittel, ein, so scheidet sich zunächst Anilinchlorhydrat ab. Entfernt man nach mehrstündigem Erhitzen der Reaktionsfl. das Lösungsmittel und erhitzt das Prod., eine farblose Lsg. von Anilinchlorhydrat und den gebildeten Phosphorverbb. in überschüssigem Anilin, bis zum Kp. des Amins, so beginnt sich bei 130° der oben erwähnte orangegelbe Körper abzuscheiden. Nach dem Behandeln des beim Erkalten erstarrenden Reaktionsprod. mit sd. angesäuertem W. hinterbleibt ein Rückstand, welcher aus Diphenylamin, Orthophosphorsäureanilid vom F. 212°, dem Chlorhydrat $P(NHC_6H_5)_4Cl$ u. einer geringen Menge des 85% P enthaltenden, orangegelben, in W., A., Ä., Chlf., CS_2 unl. Körpers besteht. Die Einw. des PCl_3 auf Anilin vollzieht sich also in der Weise, als ob das PCl_3 gemäfs der Gleichung: $5PCl_3 = 3PCl_5 + P_2$ in Phosphorpentachlorid und freien Phosphor umgewandelt worden wäre. Tatsächlich gelang es dem Vf., als er ein Prod., welches nach dem Erscheinen des orangegelben Nd. nur noch ½ Stunde weiter erhitzt worden war, mit sd. angesäuertem W. zers., u. die zurückbleibende M. mit Ä. behandelte, dem kristallinischen Rückstand der äth. Lsg. durch CS_2 weifsen P zu entziehen. — Monomethylanilin, o- und p-Toluidin und Xylidin-1.2.4 verhalten sich PCl_3 gegenüber wie das Anilin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1223—25. [16/5.*].) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Über die Isomerie des Dibenzanilids.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 629—31. 20/5. — C. **1903**. II. 1428). DÜSTERBEHN.

Louis Meunier, *Über einige Diazoaminoverbindungen. Dinitro-5,5'-diazoamino-2,2'-toluol*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$, aus 2 Mol. Nitro-o-toluidin u. 1 Mol. $NaNO_2$ in Eg.-Lsg., goldgelbe Kristalle aus Aceton, F. 237°. — *Diazoaminobenzol-o-m- und -p-disulfosäure*, $SO_3H \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$, durch Versetzen einer konz. wss. Lsg. von 2 Mol. Anilinsulfosäure und 1 Mol. Na_2CO_3 nacheinander mit 1 Mol. $NaNO_2$ u. ½ Mol. H_2SO_4 u. Aussalzen mit NH_4Cl, grünlichgelbe (o-Verb.), bezw. rein gelbe (m- u. p-Verb.), kristallinische, sehr hygroskopische Ndd. $BaCl_2$ fällt aus der Lsg. des Na-Salzes das korrespondierende, wl. Ba-Salz. Kupferpulver bildet eine in W. mit roter Farbe l. Cuproverb.:

$$NaSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NCu \cdot C_6H_4 \cdot SO_3NaNaSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot NCu \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na,$$

deren wss. Lsg. durch $BaCl_2$ unter Abscheidung des roten Ba-Salzes dieser Cuproverb. gefällt wird. — *o-Diazoaminotoluol-p-disulfosäure*, $CH_3 \cdot C_6H_2(SO_3H) \cdot N : N \cdot NH \cdot C_6H_3 \cdot (SO_3H) \cdot CH_3$, gleicht der vorhergehenden Verb. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 641 bis 644. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Léo Vignon, *Kuppelungsgrenze des Diazobenzols und Phenols.* Die beste Aus-

beute an *p-Oxyazobenzol*, $C_6H_5N:NC_6H_4OH$ — 76,5% — erhält man durch Kuppelung einer Diazolsg. aus 40 g Anilin, 34 g $NaNO_2$, 120 ccm 22%ig. HCl, 200 g W. bei 0° mit einer Lsg. von 42 g Phenol, 20 g KOH in 200 ccm W.; hellgelbe Kristalle aus A., F. 148°. Das *Phenoldisazobenzol*, $OH\cdot C_6H_3(N_2C_6H_5)_2$, wird erhalten durch Mischen einer Diazolsg. aus 20 g Anilin, 17 g $NaNO_2$, 60 ccm 22%ig. HCl, 200 ccm W. bei 0° mit einer Lsg. von 43 g p-Oxyazobenzol und 15 g KOH in 200 ccm W., besser noch durch Kuppelung von 2 Mol. Diazobenzol (15 g gelöst in 150 ccm W.) mit 1 Mol. Phenol (5 g Phenol, 8 g KOH, gel. in 100 ccm W.). Rotbraune Blättchen aus A., F. 123° — der von GRIESS angegebene F. 131° ist unrichtig — unl. in W., ll. in Ä. und Bzl., wl. in 93%ig. A., leichter in absol. A., ll. in Alkalien. Das Phenoldisazobenzol entsteht aufserdem durch Einw. von K_2CO_3 (GRIESS), bezw. KOH auf Diazobenzolchlorid, durch Einw. von Diazobenzolnitrat auf p-Oxyazobenzol in Ggw. von Kalilauge und durch Einw. von Diazobenzolchlorid auf p-Oxybenzoesäure. Die Darst. von Phenoltrisazobenzol gelang auf keine Weise, so dafs die B. von Phenoldisazobenzol die Kuppelungsgrenze darstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1278—80. [24/5.*].) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Über die Acylierungsmethode in Gegenwart von Pyridin. I. Benzoylierung in Gegenwart von Pyridin.* Nach EINHORN (LIEBIGS Ann. **301**. 95; C. **98**. II. 425) liefert der Mannit bei der Benzoylierung in Ggw. von Pyridin nur ein Dibenzoat, während bei dem Verf. nach SCHOTTEN-BAUMANN ein Penta- und Hexabenzoat entsteht. Bei einer Nachprüfung dieser Rk. fand Vf. jedoch, dafs, wenn man 10 g trocknen Mannit auf einmal in ein Gemisch von 50 g Benzoylchlorid und 185 g Pyridin einträgt und die M. 5—6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, neben dem Hexabenzoat u. anderen Prodd. das *Dekabenzoylanhydrodimannit*, $C_6H_5COOCH_2\cdot(CHOCOC_6H_5)_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot(CHOCOC_6H_5)_4\cdot CH_2OCOC_6H_5$, Nadeln, F. 155—156° l. in Aceton u. sd. Eg., fast unl. in A., entsteht. — Das durch Einw. von Benzoylchlorid in Ggw. von 10%ig. Kalilauge entstehende Dibenzoylhydrazin (PELLIZZARI) geht beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin in *Tetrabenzoylhydrazin*, $(C_6H_5CO)_2N\cdot N(COC_6H_5)_2$, weifse Prismen aus Eg., F. 238°, swl. in A. u. Eg., ziemlich beständig gegen Alkalien, über. Die Benzoylierung in Ggw. von Pyridin in der Hitze verläuft also stets ebenso energisch, häufig aber noch energischer, als die Benzoylierung in Ggw. von Alkali in der Kälte. Es entstehen stets vollkommen substituierte Prodd., mit Ausnahme derjenigen Fälle, wo sich ein beständiges Dehydratationsprod. bildet.

Nach WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2081; C. **1901**. II. 395) reagiert Benzoylchlorid auf Ä. in Ggw. von Pyridin unter B. von Äthylbenzoat und Chloräthyl. Ebenso beobachtete Vf. bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die k. Pyridinlsg. von Malonester die B. von Äthylbenzoat und von Mono- und Dibenzoylmalonester neben anderen Prodd. Benzoylchlorid tritt also in Ggw. von Pyridin auch mit den Estergruppen und der CH_2-Gruppe des Malonesters in Rk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 616—21. 20/5. Paris. Inst. f. angew. Chem. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Über die Acylierungsmethode in Gegenwart von Pyridin. II. Anwendung des Pyridins zur Darstellung der symmetrischen und asymmetrischen Amidoderivate.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1903**. II. 1428). Nachzutragen ist folgendes: *Benzoylbenzolsulfanilid*, $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5N(COC_6H_5)\cdot SO_2C_6H_5$, durch ½-stündiges Erhitzen von 25 g Benzolsulfanilid, 25 g Benzoylchlorid und 60 g Pyridin auf dem Wasserbade, aber nicht durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf Benzanilid; ist dimorph. Das Rohprod. scheidet sich aus A. beim raschen Abkühlen in langen, weifsen Nadeln vom F. 104° ab, erstarrt bei etwas höherer Temperatur wieder u. schm. dann von neuem bei 114°. Läfst man diese Nadeln einige

Tage in Berührung mit ihrer Mutterlauge, so gehen sie in kurze Prismen vom F. 114° über, welche sich aus h. A. stets in der gleichen Form wieder abscheiden. Löst man diese Prismen jedoch in k. Pyridin wieder auf und fällt diese Lsg. nach 24 Stdn. durch W., so erhält man die bei 104° schm. Modifikation zurück, die durch einfaches Zerreiben in die bei 114° schm. Form übergeht. Eine gesättigte alkoh. Lsg. des bei 114° schm. Prod. läfst ein Gemisch beider Formen auskristallisieren, wenn sie mit den Nadeln geimpft wird. — *Isobutyrylbenzanilid*, $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5N(COC_6H_5)\cdot COCH(CH_3)_2$, aus 20 g Benzanilid, 70 g Pyridin u. 15 g Isobutyrylchlorid, prismatische Nadeln aus PAe., F. 83°, ll. in allen üblichen Lösungsmitteln.

Erhitzt man die Amide mit a. aromatischen Säureradikalen, z. B. Benzoyltoluylanilin, einige Minuten über ihren F., so erstarren sie beim Erkalten nur unvollständig wieder, während die s. aromatischen Amide, z. B. Dibenzanilid, unter den gleichen Bedingungen sofort wieder fest werden. Vielleicht liegt hier, wie bei den a. Harnstoffen und Thioharnstoffen, eine Dissociation unter B. eines Gemisches von s. Derivaten vor. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 621—29. 20/5. Paris. Lab. f. angew. Chem. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

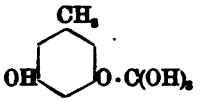
W. P. Winter, *Ein neues Reduktionsmittel für die Darstellung von Thiophenol.* Für noch im Gang befindliche Unterss. war Vf. genötigt, Thiophenol in gröfseren Mengen darzustellen. Zur Darst. dieser Verb. ist eine Reihe von Methoden angegeben worden, von denen bei den Verss. des Vfs. die von OTTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 3055) beschriebene sich am besten bewährt hat. Nach OTTO wird Benzolsulfochlorid langsam in eine kleine, Zinkstaub u. h. W. enthaltende Flasche fliefsen gelassen, das gebildete benzolsulfinsaure Zn in eine grofse Flasche übertragen und durch nascierenden H bei niedriger Temperatur oder besser durch mindestens 12stündiges Stehen über granuliertem Zink oder Zinkstaub zu Phenyldisulfid reduziert. Die Flasche wird dann mit überschüssigem Zn einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Zinkthiophenolat gebildet wird, aus dem nach Zusatz von viel überschüssiger S. das freie Thiophenol durch Dest. mit Wasserdampf isoliert wird. Da auch die OTTOsche Methode einen grofsen Aufwand an Material u. Zeit erfordert und die Ausbeute, die durch kleine Details in aufserordentlichem Grade beeinflufst wird, nie mehr als 60—70% der Theorie beträgt, hat Vf. die OTTOsche Methode in mannigfacher Weise zu modifizieren versucht. Nach zahlreichen negativen Verss. wurde gefunden, dafs fast theoretische Ausbeuten erhalten werden, wenn die B. des benzolsulfinsauren Zn in der üblichen Weise bewirkt, zur weiteren Reduktion aber, an Stelle von Zinkstaub, Stannochlorid verwendet wird. Die folgende Erwärmung auf dem Wasserbade braucht dann nur $^1/_2$ Stunde zu dauern. Es ist vorteilhaft, wenn in diesem Stadium noch eine kleine Menge Zinkstaub zugesetzt wird. (Amer. Chem. J. **31**. 572—77. Mai. Chem. Lab. of the JOHNS HOPKINS Univ.) ALEXANDER.

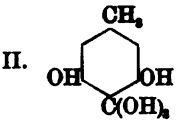
F. Taboury, *Einwirkung von Schwefel auf die Organomagnesiumverbindungen der im Kern dihalogensubstituierten, aromatischen Kohlenwasserstoffe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 646—52. 20/5. — C. **1904**. I. 1413.) DÜSTERBEHN.

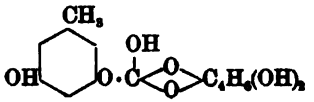
Paul Juillard, *Über das Erythrin.* Vf. hat die Beobachtung gemacht, dafs man, um reines, unverändertes Erythrin zu erhalten, dieses aus den zuvor mit Ä. gewaschenen Lakmusflechten in der Kälte durch A., Aceton oder auch Essigsäure extrahieren mufs. Die Ausbeute beträgt, je nach Herkunft der Flechte, 15—25%. Dieses Erythrin unterscheidet sich scharf von dem in A. ll. Kalkerythrin vom F. 137° der früheren Autoren. Es besitzt die Zus. $C_{40}H_{44}O_{20} + 2H_2O$, den F. 146 bis 148°, es kristallisiert gut und ist wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Unter

dem Einfluſs von Alkalien (Kalk) nimmt das neue Erythrin W. auf und liefert bei der darauf folgenden Behandlung mit HCl oder CO_2 *Anhydrodierythrinsäure*, $C_{44}H_{46}O_{21}$, einen in Aceton und A. ll. Körper, welcher in gesättigter alkoh. Lsg. allmählich 1 Mol. W. verliert und sich in 2 Mol. einfaches Erythrin, $C_{20}H_{22}O_{10} + H_2O$, vom F. 137°, spaltet. Diese 3 Körper haben eine Eigenschaft gemeinsam, nämlich die, in Phenollsg. bereits unterhalb 60° und in alkoh. Lsg. in der Siedehitze ein äquimolekulares Gemisch von Pikroerythrin und Phenyl-, bezw. Äthylorsellat zu bilden.

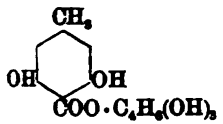
Diese Tatsachen lassen sich mit der klassischen Erythrinformel nicht erklären, wohl aber, wenn man die fraglichen Körper als Derivate der Orthokohlensäure, $C(OH)_4$, auffaſst. Die wasserhaltige *Orsellinsäure* würde dann die Formel I. an Stelle der älteren Formel II. u. das *Pikroerythrin* (*Pikroerythrinsäure*) die Formel III.

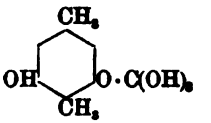
I. 

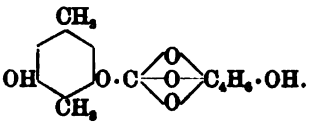
II. 

III. 

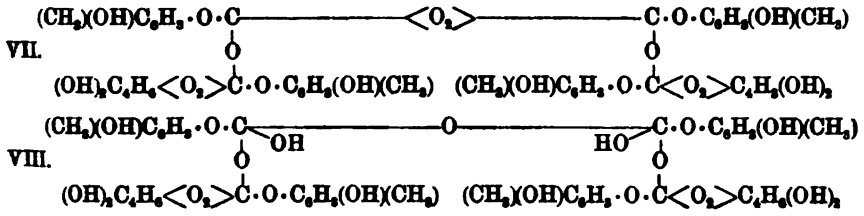
an Stelle der älteren Formel IV. erhalten. Unter Zugrundelegung dieser neuen Formeln fänden auch die Formeln des *β-Pikroerythrins* und der *β-Orsellinsäure*, beides Derivate des *β-Erythrins*, $C_{24}H_{24}O_{10} + H_2O$, von MENTSCHUTKIN und LAMPARTER, eine einfache Erklärung. Die *β*-Orsellinsäure, $C_9H_{10}O_4 + H_2O$, würde die Formel V., das *β*-Pikroerythrin, $C_{18}H_{16}O_6$, die Formel VI. erhalten. Der Übergang des n. *β*-Pikroerythrins, $C_{18}H_{18}O_7$, in das *β*-Pikroerythrin, $C_{18}H_{16}O_6$, wäre einfach auf eine Laktonbildung zurückzuführen.

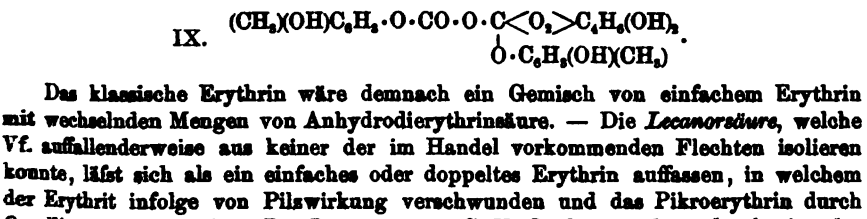
IV. 

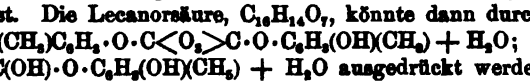
V. 

VI. 

Das natürliche Erythrin vom F. 146—148°, die Anhydrodierythrinsäure und das einfache Erythrin vom F. 138° fänden durch die folgenden Formeln VII., VIII. und IX. ihren Ausdruck:

VII. 

VIII. 

IX. 

Das klassische Erythrin wäre demnach ein Gemisch von einfachem Erythrin mit wechselnden Mengen von Anhydrodierythrinsäure. — Die *Lecanorsäure*, welche Vf. auffallenderweise aus keiner der im Handel vorkommenden Flechten isolieren konnte, läſst sich als ein einfaches oder doppeltes Erythrin auffassen, in welchem der Erythrit infolge von Pilswirkung verschwunden und das Pikroerythrin durch Orsellinsäure ersetzt ist. Die Lecanorsäure, $C_{16}H_{14}O_7$, könnte dann durch eine der beiden Formeln: $(OH)(CH_3)C_6H_2 \cdot O \cdot C\langle O_2\rangle C \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(CH_3) + H_2O$; $(OH)(CH_3)C_6H_2 \cdot O \cdot C(OH)\langle O_2\rangle C(OH) \cdot O \cdot C_6H_3(OH)(CH_3) + H_2O$ ausgedrückt werden.

Das natürliche Erythrin liefert bei der Einw. von sd. W. oder A. (s. o.) je 1 Mol. Orsellinsäure, bezw. Orsellinsäureäthylester und Pikroerythrin. Letzteres verhält sich Phenolphtaleïn gegenüber wie eine einbasische S., während die Orsellinsäure 2 Mol. NaOH zur Neutralisation erfordert. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 610—15. 20/5.) DÜSTERBEHN.

Marston Taylor Bogert und **Hal Trueman Beans**, *m-Aminobenzonitril und einige Derivate desselben.* Von Derivaten des m-Aminobenzonitrils sind bisher nur einige Salze beschrieben worden. Entsprechend ihrer Annahme, daſs die Aminogruppe im m-Aminobenzonitril ebenso reaktiv sein müsse, wie im m-Nitranilin, haben Vff. mittels der gewöhnlichen Anilinrkk. eine Reihe noch unbekannter Derivate des Nitrils dargestellt, deren entsprechende Säuren und Amide teilweise schon von anderen Autoren erhalten worden sind. Zur Darst. des m-Aminobenzonitrils wurde zunächst die von BOGERT und HAND (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1033; C. **1903**. I. 174) für die o-Verb. angegebene Methode (Ersatz der NH_2-Gruppe des Nitranilins durch die CN-Gruppe und Reduktion mittels $SnCl_2$ u. HCl) angewendet. Diese Methode gibt einigermaſsen befriedigende Ausbeuten, doch sind dieselben immer kleiner, als bei der o-Verb., weil m-Nitrodiazoniumchlorid eine starke Tendenz besitzt unter Verlust von N_2 in 3,3'-Dinitrodiphenyl überzugehen. Es wurde deshalb versucht, das m-Nitrobenzonitril durch direktes Nitrieren des Benzonitrils darzustellen und nach der von SCHÖPFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1063) angegebenen Methode vollkommen befriedigende Resultate erhalten.

Die Derivate des m-Nitrobenzonitrils von der allgemeinen Formel $CN \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COX$ u. $CN \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot COX$ (X = NH_2, NHC_6H_5, OC_2H_5) zers. sich beim Erhitzen in der Weise, daſs aus 2 Mol. der unsymm. Verb. je ein Mol. zweier symm. Verbb. entstehen, z. B.:

$$2\,C_6H_5NH \cdot CO \cdot NHC_6H_4CN = CO(NHC_6H_5)_2 + CO(NHC_6H_4CN)_2.$$

Mit Chloral u. Bromal gibt m-Aminobenzonitril ähnliche Kondensationsprodd., wie die Nitraniline.

Experimentelles. *m-Nitrobenzonitril.* B. 1. Aus Nitranilin. 100 ccm konz. HCl werden mit 69 g fein gepulvertem m-Nitranilin und wenig W. versetzt u. unter gelindem Erwärmen das Volumen mit W. allmählich auf 1500 ccm gebracht. Die auf 20° abgekühlte Lsg. wird unter ständigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 35 g $NaNO_2$ in 200 ccm W. versetzt. Die erhaltene Diazoverbindung wird in sehr kleinen Mengen unter Rühren einer möglichst genau auf 90—100° erwärmten Lsg. von 125 g kristallisiertem $CuSO_4$ und 140 g KCN in 750 ccm W. zugesetzt. Ausbeute ca. 40 g reines m-Nitronitril. — 2. Aus Benzonitril. 110 g gepulvertes KNO_3 werden mit 300 ccm konz. H_2SO_4 versetzt und auf 10° abgekühlt. Zu dem Gemisch werden tropfenweise unter Rühren 100 g Benzonitril zugesetzt, wobei die Temperatur 20° nicht übersteigen darf. Nach einstündigem Stehen wird mit Eisw. auf ca. 2 l verdünnt, der ausgeschiedene Kristallbrei abgesaugt, mit h. W. gewaschen, darauf mit verd. NH_3 behandelt und wieder mit W. gewaschen, bis das ammon. Filtrat nur schwach gelb gefärbt ist. Ausbeute ca. 89% des angewandten Benzonitrils. Lange, seidenglänzende, schwach gelbliche Nadeln, F. 117—117,5°. Sublimiert beim Erhitzen über dem F. u. ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Ll. in Eg., Chlf., Essigester, Aceton, Ä., h. absol. A., CCl_4, Bzl. und CS_2; l. in h. W.; unl. in PAe. — *m-Aminobenzonitril*, $C_6H_4(CN)NH_2$. B. 100 g m-Nitrobenzonitril werden in sehr kleinen Mengen unter Rühren zu einer Lsg. von 500 g $SnCl_2$ in 1500 ccm konz. HCl zugesetzt. Nach Beendigung des Zusatzes werden die Kristalle durch vorsichtiges Erwärmen in Lsg. gebracht, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und schlieſslich mehrere Stunden lang in einer

Kältemischung gekühlt. Das ausgeschiedene Chlorid wird mit wenig auf —10° abgekühlter konz. HCl gewaschen, in W. gelöst, die Lsg. im Schütteltrichter mit Eis und Äther versetzt und in kleinen Mengen NaOH-Lsg. zugesetzt, bis das Gemisch alkal. geworden ist. Aus der eingeengten äth. Lsg. wird das freie m-Aminobenzonitril fast rein erhalten. Lange, weiße, seidenglänzende Nadeln (aus CCl_4), F. 53 bis 53,5° (korr.), ll. in k. Chlf., Essigester, Aceton, Alkoholen, CS_2; l. in h. W., Lg. und PAe. Ist unzers. destillierbar. Aus m-Uraminobenzoesäure (vgl. GRIESS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 8. 860) konnte das Nitril nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten werden. Das Chlorid, $C_6H_4(CN)NH_2 \cdot HCl$, wird rein erhalten, wenn eine Lsg. des Aminonitrils in trocknem Ä. im Überschuß mit in der Kälte mit HCl gesättigtem, trocknem Ä. versetzt wird. Weiße, seidenglänzende Kristalle, die sich beim Erhitzen zers., ohne zu schmelzen. Sll. in W.; wl. in absol. A.; unl. in Ä., Bzl., Chlf. Wird durch W. nur wenig dissociiert u. ist im Gegensatz zur o-Verb. an der Luft beständig. — *Isophtalonitril*, $C_6H_4(CN)_2$, kann leichter, als nach den bisher angegebenen Methoden aus m-Aminobenzonitril mittels der SANDMEYERschen Rk. erhalten werden. Feine, weiße Nadeln (aus Essigester + Lg.), F. 161,5—162° (korr.). (LUCKENBACH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1430, gibt F. 159—160°, REINGLASS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2416, F. 157° an.) Ll. in Chlf., h. Alkoholen, Bzl., Essigester und Ä.; l. in h. CCl_4 und W.; unl. in PAe. und CS_2.

Derivate mit fetten Säuren. *Formyl-m-aminobenzonitril*, $C_6H_4(CN)NHCOH$. B. 5 g Nitril werden mit ca. 5 ccm Eisameisensäure versetzt. Weiße, mkr. Nadeln (aus h. W.), F. 150,5—151° (korr.), ll. in Essigester und Aceton; l. in W., Chlf., Alkoholen; wl. in h. Bzl. und Ä.; unl. in CCl_4, CS_2, PAe. Beim Zusatz von ammoniakal. $AgNO_3$ zur wss. Lsg. entsteht als weißer, kristallinischer Nd. ein Ag-Derivat. — *Acetyl-m-aminobenzonitril*, $C_6H_4(CN)NHCOCH_3$. Weiße Nadeln (aus h. W.), F. 130,5—131° (korr.), ll. in k. Essigester, Aceton, Alkoholen, Chlf., Eg., h. W. und Bzl.; wl. in h. Ä.; unl. in CCl_4, CS_2, PAe. — *Propionyl-m-aminobenzonitril*, $C_6H_4(CN)NHCOC_2H_5$, weiße Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 83,5—84° (korr.), ll. in k. Essigester, Alkoholen, Chlf., Aceton, Ä.; l. in h. Bzl., CCl_4, CS_2; wl. in h. W. u. PAe. — *n-Butyryl-m-aminobenzonitril*, $C_6H_4(CN)NHCOC_3H_7$. Weiße Platten (aus verd. A.), F. 72,5—73,5° (korr.), ll. in k. Essigester, Alkoholen, Chlf., Bzl., Ä., Aceton; l. in h. CCl_4, CS_2; wl. in h. W.; unl. in PAe. — *i-Butyryl-m-aminobenzonitril*, $C_6H_4(CN)NHCOC_3H_7$. Perlmutterglänzende Platten, F. 101° (korr.), ll. in k. Essigester, Alkoholen, Chlf., Aceton, Ä., h. Bzl., CCl_4 und CS_2; swl. in h. W.; unl. in PAe. — *i-Valeryl-m-aminobenzonitril*, $C_6H_4(CN)NHCOC_4H_9$. Weiße Platten (aus Bzl. + PAe.), F. 77—78°, ll. in Alkoholen, Essigester, Chlf., Ä.; l. in h. Bzl., CCl_4, CS_2; unl. in PAe. — Wie bei den Acylderivaten des o-Aminobenzonitrils und den aus diesen entstehenden Chinazolinen fällt auch bei den Acylderivaten des m-Nitrils der F. mit steigendem C-Gehalt der aliphatischen Seitenkette und nähert sich so dem F. des unsubstituierten Aminonitrils. Bei den Verbb. der m-Reihe steigert sich auch im allgemeinen die Löslichkeit mit dem Atomgewichte. Das Formylderivat allein ist in verd. kaustischen Alkalien leichter l., als in W. u. gibt ein Ag-Derivat. Im Gegensatz zu den o-Verbb. ist keines der Acylderivate der m-Reihe mit Wasserdampf flüchtig. — Durch Erwärmen mit alkal. H_2O_2-Lsg. läßt sich die CN-Gruppe leicht hydrolysieren. Auf diese Weise wurde m-Acetaminobenzonitril in *m-Acetaminobensamid*, $C_6H_4(CONH_2)NHCOCH_3$, übergeführt. Feine, weiße Nadeln (aus h. W.), F. 216—216,5° (korr.), ll. in h., wl. in k. W.; l. in h. Alkoholen; wl. in h. Essigester, CCl_4, CS_2, Chlf., Aceton, Bzl.; unl. in Ä. und PAe.

Derivate mit aromatischen Säuren. Zur Darst. von aromatischen Säurederivaten wurde das Aminonitril in Pyridin gelöst, mit der berechneten Menge Säurechlorid oder einer Lsg. desselben in Pyridin versetzt und nach beendeter Rk. W. zugesetzt. *Bensoyl-m-aminobenzonitril*, $C_6H_4(CN)NHCOC_6H_5$. Perlmutterglänzende

Platten (aus verd. A.), F. 141,5—142° (korr.), ll. in k. Essigester, Aceton, Chlf., h. Alkoholen, Bzl., CCl_4; wl. in h. W., Ä., PAe.; unl. in CS_2. — *m-Nitrobenzoyl-m-aminobenzonitril*, $C_6H_4(CN)NHCOC_6H_4NO_2$, weifse Nadeln (aus A.), F. 196,5—197° (korr.), ll. in k. Aceton, Essigester, h. Alkoholen; wl. in h. Bzl., Ä.; unl. in W., Chlf., CCl_4, CS_2, PAe. — *p-Nitrobenzoyl-m-aminobenzonitril*, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 250—251° (korr.), l. in h. Aceton, Alkoholen, Eg., Essigester; unl. in W., Bzl., CCl_4, CS_2, Chlf. — *Benzolsulfon-m-aminobenzonitril*, $C_6H_5SO_2NHC_6H_4CN$, seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 126,5—127° (korr.), l. in k. Essigester, Aceton, Ä., Alkoholen, Chlf., h. Bzl., W.; unl. in CCl_4, CS_2, PAe. Ist in verd. KOH und wss. NH_3 unverändert l. Aus der ammoniak. Lsg. wird durch $AgNO_3$ ein kristallinisches Ag-Salz gefällt.

Derivate der Kohlen- und Thiokohlensäure. *m-Cyanphenylurethan*, $C_6H_4(CN)NHCO_2C_2H_5$. B. Eine Lsg. des Aminonitrils in verd. A. wird in der Kälte mit der gleichen Menge Chlorkohlensäureester versetzt. Kurze, primatische Kristalle (aus verd. A.), F. 61—62° (korr.), ll. in k. Essigester, Ä., Bzl., Alkoholen, Aceton, Chlf., h. CS_2, CCl_4; wl. in h. W., PAe. Bei Einw. von alkal. H_2O_2 geht es in *m-Urethanbenzamid*, $C_6H_4(CONH_2)NHCO_2C_2H_5$, über. Weifse Schuppen, F. 159 bis 160°. — *m-Cyanphenylharnstoff*, $NH_2CONHC_6H_4CN$. B. Frisch dargestelltes Chlorid aus 3,5 g Aminonitril wird in wenig W. gelöst und mit einer wss. Lsg. von 2,6 g CNOK versetzt. Wird zunächst als flockiger Nd. erhalten, der beim Erkalten mit weit vernehmbarem Geräusche in eine M. von feinen Nadeln übergeht. Fast weifse, mkr. Nadeln (aus Essigester + PAe.), F. 160—162°, ll. in k. Alkoholen, Aceton, Essigester; wl. in h. Chlf.; unl. in PAe., Ä., CCl_4, CS_2, Bzl. — *m-Cyancarbanilid*, $C_6H_5NHCONHC_6H_4CN$. B. 5 g Aminonitril werden in trocknem Bzl. mit 5 g Phenylisocyanat versetzt. Weifse Nadeln (aus A.), F. 170,5—171° (korr.), unter Zers., ll. in k. Alkoholen, Essigester, Aceton; wl. in h. W.; unl. in PAe., Chlf., CCl_4, Ä., Bzl., CS_2. — *Di-m-cyancarbanilid*, $CNC_6H_4NHCONHC_6H_4CN$, entsteht beim Erhitzen des Cyancarbanilids neben Anilin und Phenylisocyanat oder durch dreistündiges Erwärmen eines Gemisches aus m-Cyanphenylharnstoff und Aminonitril auf 150—200°. Am besten wird es durch Einw. von Phosgen auf eine Lsg. des Aminonitrils in Pyridin dargestellt. Feine weifse Nadeln (aus verd. A.), F. 198 bis 199° (korr.), ll. in k. Essigester, Alkoholen, Aceton; wl. in h. W.; unl. in PAe., Chlf., Ä., CCl_4, CS_2. — *m-Cyanthiocarbanilid*, $C_6H_5NHCSNHC_6H_4CN$. B. Je 5 g Aminonitril u. Phenylsenföl werden in 50 ccm Isoamylalkohol 15 Minuten lang gekocht. Hellgelbe, mkr., rhombische Kristalle (aus Chlf.), ll. in k. Aceton, h. Essigester, Alkoholen, Chlf.; wl. in h. CCl_4; unl. in PAe.

Derivate der Oxalsäure. *m-Cyananilidooxalsäureäthylester*. B. 6 g Aminonitril und 8 g Oxalsäureester werden 8 Stunden lang auf 100° erhitzt. Weifse Nadeln (aus A.), F. 148—148,5°, ll. in k. Aceton, Essigester, Chlf.; h. Alkoholen u. Bzl.; wl. in h. W., CCl_4, CS_2, Ä.; unl. in PAe. — *m-Cyanphenyloxamid*, $NH_2CO \cdot CONHC_6H_4CN$, entsteht bei Einw. von konz. NH_3 auf den Ester. Weifse Schuppen, F. 246° (korr.), ll. in sd. Aceton, Essigester, Eg., Alkoholen; swl. in h. W.; unl. in Bzl., PAe., Chlf., CCl_4, CS_2. — *Oxal-m-cyananilid*, $C_6H_5NHCO \cdot CONHC_6H_4CN$. B. Eine Lsg. des Esters in Anilin wird bei Ggw. von etwas wasserfreiem $ZnCl_2$ zehn Minuten lang gekocht. Weifse, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 205—206° (korr.), ll. in k. Aceton, h. Alkoholen, Chlf., Bzl.; unl. in PAe., CCl_4, CS_2, Ä., W. — *Oxaldi-m-cyananilid*, $CNC_6H_4NHCO \cdot CONHC_6H_4CN$. B. 1. Durch Erhitzen von m-Cyananilidooxalsäureester über den F., neben Oxalsäureäthylester. 2. Auf gleiche Weise aus dem Oxamid. 3. Durch vorsichtiges Schmelzen äquimolekularer Mengen Cyananilidooxalester und Aminonitril bei Ggw. von wasserfreiem $ZnCl_2$. Feines Kristallpulver (aus Anilin oder Amylalkohol). Wird beim Erhitzen auf 300° schwach

braun, ohne zu schmelzen. L. in h. Eg., Anilin, Amylalkohol; wl. in h. A., Aceton; unl. in Bzl., Chlf., CCl_4, CS_2, Ä., Essigester, PAe.

Derivate der Bernsteinsäure. *m-Cyananilidobernsteinsäure*, $CNC_6H_4NHCOCH_2 \cdot CH_2CO_2H$. B. Eine sd., gesättigte Lsg. von Bernsteinsäureanhydrid in Chlf. wird mit der Lsg. der äquimolekularen Menge Aminonitril zum Sd. erhitzt, bis Kristallisation beginnt. Seidenglänzende Schuppen, F. 132—133° (korr.), ll. in k. Essigester, Aceton, Alkoholen; wl. in h. Chlf.; unl. in Ä., CS_2, CCl_4, PAe., Bzl. Ag-Salz, $C_{11}H_9O_3N_2Ag$, feine, farblose Nadeln, l. in h., swl. in k. W. Das trockne Salz ist im Licht ziemlich beständig. Ca-Salz, $(C_{11}H_9O_3N_2)_2Ca + 4H_2O$, feine, weiße Nadeln. Einleiten von HCl in die Lsg. der S. in absol. Methylalkohol entsteht *m-Cyananilidobernsteinsäuremethylester*, $CNC_6H_4NHCOCH_2 \cdot CH_2CO_2CH_3$. Lange Nadeln (aus verd. Methylalkohol), F. 88—89° (korr.), ll. in k. Alkoholen, Aceton, Essigester, Chlf., h. Bzl., CCl_4; l. in h. Ä.; unl. in PAe., CS_2. — *m-Cyananilidobernsteinsäureäthylester*, $CNC_6H_4NHCOCH_2 \cdot CH_2CO_2C_2H_5$, farblose Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 84—84,5° (korr.), sll. in k. Alkoholen, Chlf., h. Bzl., CCl_4, W.; unl. in PAe. — *m-Cyananilidosuccinamid*, $CNC_6H_4NHCOCH_2 \cdot CH_2CONH_2$, wird aus den Estern durch Einw. von sd. konz. NH_3 erhalten. Feine, glitzernde Platten (aus h. W.), F. 184° (korr.), bei schnellem Erhitzen. Ll. in h., wl. in k. W.; l. in h. Alkoholen, Aceton, Essigester; unl. in PAe., Ä., CS_2, CCl_4, Chlf., Bzl. — *m-Cyananilidosuccinylchlorid*, $CNC_6H_4NHCOCH_2 \cdot CH_2COCl$. B. Ein Gemisch der S. mit PCl_5 wird einige Stunden lang in der Kälte stehen gelassen. Perlmutterglänzende Nadeln (aus Chlf.), F. 80°. Geht sehr leicht unter Entw. von HCl in *m-Cyansuccinanil*, $OCCH_2CH_2CONC_6H_4CN$, über. Dieses entsteht auch aus der Cyananilidobernsteinsäure durch Abspaltung von H_2O u. aus deren Amid durch Abspaltung von NH_3. Farblose, glänzende Nadeln (aus W.), F. 137—137,5° (korr.), ll. in k. Chlf., Essigester, Aceton, h. Bzl., Alkoholen, W.; wl. in h. Ä., CCl_4, CS_2; unl. in PAe. — *m-Carbaminanilidobernsteinsäure*, $NH_2COC_6H_4COCH_2CH_2CO_2H$, entsteht aus dem Cyananil durch Einw. von alkal. H_2O_2. Farblose, mkr. Nadeln, F. 203—205° (korr.), l. in h. W.; wl. in h. Alkoholen, Essigester, Chlf., Aceton, Bzl.; unl. in CCl_4, CS_2, PAe., Ä. Ag-Salz, $C_{11}H_{11}O_4N_2Ag$, feine, seidenglänzende Kristalle, die ziemlich lichtbeständig sind.

Derivate des Chlorals und Bromals. *Trichloroxyäthyliden-m-cyanphenylamin*, $CCl_3CH(OH)NHC_6H_4CN$. B. Eine Lösung des Aminonitrils in trocknem Lg. wird allmählich unter Kühlung mit Eiswasser mit einer Lsg. der äquimolekularen Menge wasserfreien Chlorals in trocknem Lg. versetzt. Bernsteinfarbige, prismatische Kristalle (aus Ä. + Lg.), F. 102—103° (korr.), unter Zers., bei 106° wird die M. fest und schmilzt bei 165° von neuem. L. sich in h. W. unter Zers., ll. in k. Alkoholen, Aceton, Ä.; l. in k. Bzl., CCl_4, Chlf.; wl. in k. PAe. Beim Erhitzen über den F. zers. sich 2 Mol. in je ein Mol. Chloralhydrat und *Trichloräthylidendi-m-cyanphenylamin*, $CCl_3CH(NHC_6H_4CN)_2$. Diese Verb. wird besser dargestellt durch Einw. von 1 Mol. wasserfreien Chlorals auf 2 Mol. Aminonitril in Toluol. Nadeln oder federige Platten (aus A.), F. 165—167° (korr.), (bei schnellem Erhitzen). Bei langsamem Erhitzen beginnt die Substanz schon bei niedrigerer Temperatur zu verkohlen. — *Tribromäthylidendi-m-cyanphenylamin*, $CBr_3CH(NHC_6H_4CN)_2$. B. 2 Mol. Aminonitril und 1 Mol. Bromalhydrat werden in einem nicht ganz zum Kp. erhitzten Wasserbade erwärmt, bis eine fast weiße, körnig-kristallinische M. entstanden ist. Von Zeit zu Zeit wird die Erwärmung unterbrochen u. das gebildete W. durch einen trocknen Luftstrom entfernt. Verliert beim Umkristallisieren leicht Br u. wird deshalb am besten nur durch Digerieren mit PAe. von überschüssigem Aminonitril befreit. Schmilzt nicht, sondern verkohlt plötzlich bei ca. 130°. Ll. in k. Aceton; wl. in h. Essigester, Alkoholen, Bzl., Chlf., CS_2, CCl_4; unl. in PAe.,

Ä. Bei Einw. von alkoh. KOH wird Br quantitativ abgespalten, doch konnten keine bestimmten Reaktionsprodd. isoliert werden.

Bei Einwirkung von Brom auf das Aminonitril können nur schwierig scharf schmelzende Prodd. erhalten werden. Beim Bromieren in eisessigsaurer Lsg. entsteht ein *Tribrom-m-aminobenzonitril*, das gleichfalls nur schwierig rein erhalten werden konnte. Farblose Nadeln (aus A.), F. 177—178° (unkorr.), ll. in k. Essigester und Aceton, h. Alkoholen, Chlf., CCl_4, Bzl.; wl. in CS_2, Ä.; unl. in PAe., W. Beim Verseifen durch 10stündiges Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 200° wurde eine *Säure*, F. 154—156° (unkorr.), erhalten. Bisher ist nur die 2,4,6-Tribrom-m-aminobenzoesäure beschrieben worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1708), die bei 170,5° schmilzt. (Wird fortgesetzt.) (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 464—99. Mai. 1904. [6/11. 1903*.] Havemeyer Hall, Columbia Univ., Organ. Lab.) Alexander.

Carl von der Heide, *Diazoessigester und Systeme mit konjugierten Doppelbindungen*. Der Verlauf derartiger Rkk. wurde am *1-Phenylbutadiën-1,3* studiert. Hierbei war, falls sich die Umsetzung wie mit einwertigen Elementen vollzog, die B. des Cyklopentenabkömmlings I. zu erwarten; andernfalls konnten auch die Trimethylenderivate II. und III. oder falls 2 Mol. Diazoessigester in Rk. traten, die Verb. IV. entstehen. Der Vf. erhielt jedoch, wie auch die Bedingungen variiert wurden, ausschliefslich den 1-Styryltrimethylen-2-carbonsäureester (III.), dessen Konstitution durch Oxydation zu Benzoesäure u. *trans*-Trimethylen-

I. $C_6H_5\cdot CH\cdot CH : CH\cdot CH_2$ mit $CH(COOC_2H_5)$

II. $C_6H_5\cdot CH{-}CH\cdot CH : CH_2$ mit $CH\cdot COOC_2H_5$

III. $C_6H_5\cdot CH : CH\cdot CH{-}CH_2$ mit $CH\cdot COOH$

1,2-Dicarbonsäure klargestellt werden konnte. — *Darst. des 1-Phenylbutadiëns-1,3*. In eine äther. CH_3MgJ-Lsg. aus 30 g Mg wurden 100 g Zimtaldehyd eingetropft, das Prod. nach 12stünd. Stehen unter starker Kühlung mit 30%ig. H_2SO_4 zerlegt, die äther. Lsg. mit Soda und W. gewaschen und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Ausbeute: 68—72 g an KW-stoff vom Kp_{16}. 96°. — Arbeitet man nach

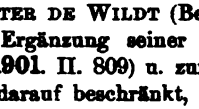
IV. $C_6H_5\cdot CH{-}CH{-}HC{-}CH_2$ mit $CH\cdot COOC_2H_5$ und $CH\cdot COOC_2H_5$

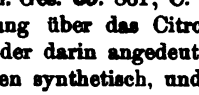
V. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH{-}CH_2$ mit $CH\cdot COOC_2H_5$

Klages (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2650; C. **1902**. II. 588) und zerlegt die Mg-Doppelverb. mit W., so erhält man Methylstyrylcarbinol, welches man in das Chlorid überführen u. dann mit Pyridin kochen mufs. Die Ausbeute an KW-stoff sinkt hierbei auf 30% der theoretischen, da etwa 60% des primär entstehenden Phenylbutadiëns während der Rk. in die dimolekulare Form übergehen. — Als 1%ig. Diazoessigester mit 11,4 g Phenylbutadiën 30 Stunden auf 70—90° erwärmt wurden, entwickelte sich Stickstoff, und die Fraktionierung unter 15 mm Druck lieferte dann 70—85% der Theorie an *1-Styryltrimethylen-2-carbonsäureäthylester* (III.) vom Kp_{15}. 165—185°. Derbe Kristalle; F. 42—43°; entfärbt Sodapermanganat. — Läfst sich mit methylalkoh. Kali quantitativ zur *Säure*, $C_{12}H_{12}O_2$, verseifen. Blättchen oder Prismen; F. 130°; wl. in W., sonst ll. — Amid, $C_{12}H_{13}ON$. Blättchen; F. 160°. — *Dibromid*, $C_{12}H_{12}O_2Br_2$. Kristalle aus Äther, F. 203—204°; entfärbt $KMnO_4$ nicht. — 9 g S. lieferten, in Sodalsg. mit 16 g $KMnO_4$ bei Wasserbadwärme oxydiert, 5,3 g *Benzoesäure* und 4,9 g *trans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure*, $C_5H_6O_4$, vom F. 175°. — Bei der Reduktion mit Na + Amylalkohol nahm die S. $C_{12}H_{12}O_2$ 4 Atome H auf unter B. eines öligen Prod., welches entweder *6-Phenylhexansäure*, $C_6H_5\cdot(CH_2)_5\cdot COOH$, oder *5-Phenyl-3-methylpentansäure*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot$

$CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot COOH$, sein muſs, da das Amid, $C_{12}H_{17}ON$ (Blättchen; F. 95—96°) gegen Sodapermanganat beständig ist, mithin keinen hydrierten Benzolkern enthält. — Die Aufsprengung des Trimethylenringes bei der Reduktion liefs sich vermeiden, als die Styryltrimethylencarbonsäure mittels Eg.-HBr in ihr öliges *Hydrobromat* umgewandelt und dieses mit Na-Amalgam reduziert wurde. Hierbei entstand die gleichfalls flüssige, $KMnO_4$ nicht entfärbende *1-β-Phenäthyltrimethylen-2-carbonsäure* (V.), deren Amid, $C_{12}H_{15}ON$, Blättchen vom F. 104—105° bildet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2101—6. 28/5. [9/5.] Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) STELZNER.

Ernst Schmidt, *Über das Citropten.* (*Citronenölstearopten, Citronenkampfer, Citroptea, Limettin.*) Nach dem Erscheinen der Publikationen von TILDEN und BURROWS (J. Chem. Soc. London **81**. 508; C. **1902**. I. 1333) und von KOSTANECKI und DE RUYTER DE WILDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 861; C. **1902**. I. 812) hat sich Vf. zur Ergänzung seiner ersten Mitteilung über das Citropten (Apoth.-Ztg. **16**. 619; C. **1901**. II. 809) u. zur Bestätigung der darin angedeuteten Konstitution dieser Verb. darauf beschränkt, dieses Stearopten synthetisch, und zwar durch Methylierung des vom Phloroglucin sich ableitenden Dioxycumarins (I.) darzustellen.

I. 

II. 

Zu diesem Zwecke erhitzte **F. Flächer** im Auftrage des Vfs. das nach den Angaben von BAERMANN (Diss., Freiburg) aus Phloroglucinaldehyd (GATTERMANN und KÖBNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 280; C. **99**. I. 607) dargestellte Dioxycumarin in methylalkoh. Lsg. mit 2 Mol. KOH und 2 Mol. Jodmethyl bis zum Eintritt der neutralen Rk. am Rückflufskühler, wobei Citropten in geringer Menge erhalten wurde. Das Citropten ist demnach ein Isomeres des Dimethyläsculetins u. des Dimethyldaphnetins von obenstehender Konstitution (II.). (Arch. der Pharm. **242**. 288—95. 9/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und **J. B. Senderens**, *Direkte Hydrierung der Homologen des Anilins.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 457; C. **1904**. I. 884.) Die Methyl- und Äthylaniline werden durch H in Ggw. von Ni zwischen 160 u. 180° glatt zu den Hexahydroverbb. reduziert; Kondensationsprodd. entstehen nicht Eine in geringem Mafse eintretende Nebenrk. führt zur B. von etwas aliphatischem Amin u. Cyklohexan. Bei höherer Temperatur ist der Reaktionsverlauf ein wesentlich komplizierterer. — *Cyklohexyläthylamin*, $C_6H_{11}NHC_2H_5$, Kp. 164° (korr.), D^0_0. 0,868, Geruch fischartig, bildet mit Phenylisocyanat den Harnstoff $C_6H_5NHCON\cdot(C_2H_5)C_6H_{11}$, farblose, rhombische Blättchen aus A., F. 125° (korr.), mit Phenylisosulfocyanat den korrespondierenden Thioharnstoff, weifse Kristalle, F. 126°. — *Cyklohexyldiäthylamin*, $C_6H_{11}N(C_2H_5)_2$, Kp. 193° (korr.), D^0_0. 0,872, Geruch etwas laubartig. — *Cyklohexyldimethylamin*, $C_6H_{11}N(CH_3)_2$, Kp. 165° (korr.), D^0_0. 0,876, Geruch fischartig. — *Cyklohexylmethylamin*, $C_6H_{11}NHCH_3$, Kp. gegen 145°, riecht stark methylaminartig; die Hydrierung verlief hier aus bisher unaufgeklärten Gründen weniger glatt.

m-Toluidin lieferte bei 200° wie das Anilin drei Prodd., und zwar *Hexahydro-m-toluidin*, Kp. gegen 150°, *Dimethocyklohexylamin*, Kp_{20}. 145° und *Methocyklohexylanilin*, Kp_{20}. 175°. Die Hydrierung des Toluidins gelingt jedoch bei allen Temperaturen nur sehr schwer, weil die Aktivität des Ni während des Prozesses abnimmt und schliefslich gleich Null wird. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der Schwerflüchtigkeit der Reaktionsprodukte zu suchen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1257—59. 24/5.*].) DÜSTERBEHN.

P. Genvresse, *Einwirkung des Paraformaldehyds auf die Sesquiterpene.* Wie die Terpene (vgl. LADENBURG u. KRIEWITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 289; **32**. 57; C. **98**. I. 743; **99**. I. 491) bilden auch die Sesquiterpene, wenn auch etwas schwieriger und in etwas schlechterer Ausbeute, beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Trioxymethylen im Rohr auf 180—200° Additionsprodd. mit Alkoholcharakter. — *Molekularverb. von Formaldehyd und Caryophyllen*, $C_{16}H_{26}O$, goldgelbe, etwas zähflüssige Fl., Kp_{15}. 177—178°, D^0_0. 0,997, $[\alpha]_D^{21} = -7{,}40°$ (in 4,93%ig. Chlf.-Lsg.), $n_D = 1{,}508$, geruchlos, enthält eine Doppelbindung. *Acetat*, $C_{16}H_{25}OCOCH_3$, etwas beweglichere Fl., Kp_{15}. 185°, D^0. 0,9969, $[\alpha]_D^{18} = +20{,}33°$ (in 11,7%ig. Chlf.-Lsg.), $n_D = 1{,}490$, l. in A., Ä., Chlf., besitzt ebenfalls eine Doppelbindung. — *Molekularverb. von Formaldehyd mit Cloven*, $C_{16}H_{26}O$, Kp_{12}. 170°, D^0. 1,001, $[\alpha]_D^{20} = -7{,}12°$ (in 6,03%ig. Chlf.-Lsg.), $n_D = 1{,}5105$, enthält eine Doppelbindung. — *Molekularverb. von Formaldehyd mit Cadinen*, $C_{16}H_{26}O$, goldgelbe Fl., Kp_{15}. 180°, D^0. 0,993, $[\alpha]_D^{20} = -17{,}54°$ (in 7,6%ig. Chlf.-Lsg.), $n_D = 1{,}521$, enthält zwei Doppelbindungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1228—29. [16/5.*].) DÜSTERBEHN.

A. Haller, *Über eine neue Darstellungsweise der Alkyl- und Alkylidenderivate der cyklischen Ketone. Anwendung zur Darstellung der Alkylmenthone.* Während bei der Behandlung gewisser cyklischer Ketone, wie Kampfer, Menthon, Cyklohexanon, mit metallischem Na sich stets neben der Na-Verb. des Ketons auch diejenige des korrespondierenden A. bildet, entstehen ausschliefslich die Na-Verbb. der Ketone, wenn das metallische Na durch Natriumamid ersetzt wird:

$$R<\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix} + NaNH_2 = R<\begin{matrix}CHNa\\|\\CO\end{matrix} + NH_3.$$

Man gelangt also durch Einw. von Aldehyden oder Alkylbromiden, bezw. -jodiden auf diese Na-Verbb. direkt zu den gewünschten Kondensations- oder Substitutionsprodd., die lediglich mit unverändertem Keton gemischt sind. Die auf diese Weise dargestellten Alkylmenthone sind farblose, ölige, in W. und Alkalien unl., in den organischen Lösungsmitteln l. Fll., welche mit Ausnahme von Methylmenthon sämtlich nach Schimmel und Menthon riechen. — *Methylmenthon*, Kp_{12}. 96—97°, $[\alpha]_D = +20{,}18°$, *Äthylmenthyl*, Kp_{13}. 101—102°, $[\alpha]_D = +38°$, *Propylmenthon*, Kp_{19}. 128—132°, $[\alpha]_D = +39{,}20°$, *Isobutylmenthon*, Kp_{10}. 124—128°, $[\alpha]_D = +45°$, *Isoamylmenthon*, Kp_{10}. 138—143°, $[\alpha]_D = +31{,}48°$, *Allylmenthon*, Kp_{20}. 134—137°, $[\alpha]_D = +25{,}42°$. Das zur Darst. dieser Verbb. benutzte Menthon besafs das $[\alpha]_D = -26{,}18°$.

Die bei diesen Alkylmenthonen zutage tretenden Anomalien — unscharfe Kpp., entgegengesetztes $[\alpha]_D$, Ansteigen des $[\alpha]_D$ nur bis zum Isobutylmenthon, Sinken des $[\alpha]_D$ vom Propyl- zum Allylmenthon — dürften ihre Erklärung zum Teil in der Empfindlichkeit des Menthons gegen Alkalien, zum Teil in der gleichzeitigen B. mehrerer stereoisomerer Alkylmenthone finden. Das erwähnte Menthon vom $[\alpha]_D = -26{,}18°$ erhielt z. B. durch die Einw. des Natriumamids das $[\alpha]_D = +4{,}44°$. — Die Arbeit wird fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1139 bis 1142. [9/5.*].) DÜSTERBEHN.

Edmund Weis, *Über Ladanum.* Vf. berichtet über die Geschichte und Verwendung dieses von Cistus creticus L. u. Cistus cyprius Lam. stammenden Harzes, sowie im Anschlufs hieran über die Ergebnisse einer vorläufigen chemischen Untera einer bei Retimo, Kreta, gesammelten Probe. Dunkelschokoladenbraune, zwischen den Fingern etwas erweichende, zähe, nicht pulverisierbare Harzmasse, die 23,6% Asche und 42,130% in A. unl. Bestandteile enthielt. Aus der alkoh. Lsg. schied

sich beim Erkalten etwas (1,273%) Pflanzenwachs ab. Der in A. l. Harzanteil besaſs die SZ. 63,52, die EZ. 98,93 und die VZ. h. 162,45. (Pharm. Post **37**. 277—80. 15/5. 289—92. 22/5. Wien. Pharmakol.-pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Thomas Hill Easterfield u. **George Bagley**, *Die Harzsäuren der Coniferen. Teil I. Die Konstitution der Abiëtinsäure.* Die Harzsäuren der Coniferen besitzen die folgenden gemeinsamen Eigenschaften: 1. Sie lassen sich leicht in überschmolzenen Zustand überführen und gestehen dann zu einer harz- oder glasartigen M., die kristallisiert, wenn sie geschmolzen u. einige Zeit auf einer den ursprünglichen F. etwas übersteigenden Temperatur erhalten wird; 2. sie lassen sich in Eisessiglsg. ohne Schwierigkeit nitrieren; 3. sie absorbieren in geschm. Zustand leicht O aus der Luft; 4. ihre Esterifikationsgeschwindigkeit ist eine sehr geringe; 5. sie liefern bei der Behandlung mit HJ KW-stoffe von fast derselben Zus., wie sie die Diterpene besitzen, mit welch letzteren man sie irrtümlicherweise als identisch betrachtet hat.

Destilliert man Kolophonium unter vermindertem Druck oder mit überhitztem Dampf, so erhält man ein Prod. von der Zus. der Abiëtinsäure (F. 160—165°). Bei der langsamen Dest. der *Abiëtinsäure*, auch unter vermindertem Druck, resultiert ein KW-stoff $C_{18}H_{28}$, der zweifellos das von DEVILLE durch Dest. von Kolophonium gewonnenen „*Colophen*" ist, nicht aber das „Colophen", welches derselbe Autor aus Terpentin und H_2SO_4 darstellte. Zur Vermeidung von Willkürlichkeit soll die aus Abiëtinsäure erhaltene Verb. *Abiëten* genannt werden; sie hat Kp_{13}. 199—200°, Kp_{32}. 247—250°, Kp_{760}. 340—345°, D^{19}_{19}. 0,973, n_D^{20} = 1,537, u. ist demnach identisch mit dem von RENARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **105**. 865; C. **87**. 1500) aus Harzöl isolierten *Diterebentyl*. — Erhitzt man Abiëtinsäure mit rauchender HJ-Säure auf 200°, so wird unter Austritt von CO u. CO_2 gleichfalls Abiëten gebildet. — Destilliert man Abiëten mit $^1/_3$ seines Gewichts S, so resultieren geringe Mengen *Reten* (F. 99°); bei Anwendung von 2 Tln. S auf 3 Tle. Abiëten erhält man dagegen einen isomeren KW-stoff vom F. 86° und einen KW-stoff vom Kp_{30}. 330—360°. Bewirkt man die Dest. mit S unter vermindertem Druck, so ist Reten das Hauptprod. Es folgt hieraus, daſs hydrierte Retene normale Bestandteile des Harzöles sind (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 3368; **36**. 647; C. **90**. I. 319; **1903**. I. 718), und daſs Harzöl ein hydriertes Reten darstellt. — Erhitzt man Abiëten mit HJ und P auf 240°, so entsteht ein *Dihydroabiëten*, $C_{18}H_{30}$, welches identisch zu sein scheint mit dem von LIEBERMANN u. SPIEGEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 779; C. **89**. I. 585) durch Reduktion von Reten erhaltenen *Dodekahydroreten*. — Die Beobachtungen führen zu dem Schluſs, daſs Abiëtinsäure eine *Dekahydroretencarbonsäure* ist, indes liefert die für Reten angenommene Formel keine Erklärung für ihre geringe Esterifikationsgeschwindigkeit. Nun liegt aber für die Annahme, daſs die Methyl- und Isopropylgruppe im Reten sich in p-Stellung befinden, kein experimenteller Grund vor; vielmehr macht KOLBEs Beobachtung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 888), daſs Harzspiritus reich an m-Cymol ist und nur geringe Mengen gewöhnlichen Cymols enthält, es wahrscheinlich, daſs die genannten Gruppen in Wirklichkeit die m-Stellung in der Abiëtinsäure einnehmen. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 112—13. 14/5. [5/5.*].) HENLE.

J. Herzig, *Zur Reduktion des Triphenylcarbinols.* Durch die Angabe ACREEs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 616; C. **1904**. I. 810), daſs man aus Triphenylcarbinol mittels Sn + HCl in A. leicht *Triphenylmethan* erhalten kann, sieht sich Vf. veranlaſst, daran zu erinnern, daſs er die gleiche Rk. schon früher (Monatshefte f. Chemie **22**. 613; C. **1901**. II. 774) mit Zn + Eg. ausgeführt hat, nachdem ihm bereits 1894 (Monatshefte f. Chemie **15**. 80) die analoge Umwandlung des Acetyl-

aurins in die Leukoverb. gelungen war. (Vgl. auch BISTRZYCKI, GYR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1249 Anm.; C. **1904**. I. 1354.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2107. 28/5. [27/4.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) STELZNER.

Henry L. Wheeler und **Treat B. Johnson**, *Über Isomerie in der Amidinreihe. Diphenylbenzenylaminoamidin und Phenylbenzenylphenylaminoamidin.* Gegenüber den Ausführungen ACREEs (Amer. Chem. J. **31**. 185; C. **1904**. I. 896) halten Vff. ihre früheren Einwendungen gegen die Möglichkeit der Existenz zweier tautomerer Phenylhydroäthoxyurazole (Amer. Chem. J. **30**. 24; C. **1903**. II. 362) aufrecht. Nach ACREE (l. c.) soll die Möglichkeit dieser Art von Isomerie — RC(: NX)·NHY und RC(·NHX) : NY — aufser Frage stehen, da solche tautomeren Verbb. schon isoliert worden seien, und zwar tautomere Benzenyldiphenylamidine von v. PECHMANN und tautomere Methenylphenyltolylamidine von WALTHER. WHEELER (Amer. Chem. J. **19**. 367; **20**. 853; Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 35; C. **97**. II. 284; **99**. I. 345. 481) hat nachgewiesen, dafs die vier tautomeren Methenylphenyltolylamidine WALTHERs Gemische sind, und dafs nur ein Methenylphenyltolylamidin existiert. Dieses Beispiel kann demnach nicht zur Stütze der Ansicht ACREEs dienen. Den beiden isomeren Amidinen (F. 174 und 119°), die bei Einw. von Phenylhydrazin auf Benzanilidimidchlorid entstehen, erteilt v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2362; C. **95**. II. 1077) nur provisorisch die Formeln $C_6H_5C(:NC_6H_5)\cdot NH\cdot NHC_6H_5$ (I.) und $C_6H_5C\cdot(NHC_6H_5):N\cdot NHC_6H_5$ (II.), und v. PECHMANN führt an der citierten Stelle gleichzeitig die Bedenken an, die gegen die Annahme tautomerer Benzenyldiphenylhydrazidine sprechen. Vff. haben diese Verbb. von neuem untersucht und fanden, dafs die Isomerie derselben durch bestimmte strukturelle Verschiedenheiten bedingt wird. Der höher schmelzenden Verb. kommt die Formel I., der niedriger schmelzenden dagegen die Formel $C_6H_5C(:NC_6H_5)\cdot N(NH_2)C_6H_5$ zu. Die Substitution ist demnach bei den beiden Isomeren nicht an demselben, sondern an verschiedenen N-Atomen des Phenylhydrazins erfolgt. Dies geht daraus hervor, dafs bei Einw. von Anilin auf Benzphenylhydrazidimidchlorid die höher schmelzende Verb. und nur diese erhalten wird. Die niedriger schmelzende Verb. zeigt in ihrem Verhalten eine grofse Übereinstimmung mit dem unsymm. Benzoylphenylhydrazin. Dieses schmilzt ebenfalls niedriger als die symm. Verb., und beide niedriger schmelzenden Verbb. werden im Gegensatz zu den höher schmelzenden durch HgO nicht oxydiert. Bei Einw. von salpetriger S. auf das niedriger schmelzende Amidin wird quantitativ unter Gasentw. *Benzenyldiphenylamidin* gebildet:

$$C_6H_5C(=NC_6H_5)\cdot N(NH_2)C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C(=NC_6H_5)\cdot NHC_6H_5.$$

Dies entspricht vollkommen der B. von Thiocarbanilid aus dem unsymm. Diphenylthiosemicarbazid (vgl. BUSCH und HOLZMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 323; C. **1901**. I. 618). Das hoch schmelzende Amidin gibt bei Einw. von Phosgen quantitativ *1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazolon*, das von BUSCH u. WALTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1357; C. **1903**. I. 1339) durch Oxydation von Benzaldehyddiphenylsemicarbazon dargestellt worden ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C-NHC_6H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N-NHC_6H_5 \end{array} + COCl_2 = \begin{array}{l} C_6H_5C-NC_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\;\; >CO \\ \quad\;\; N-NC_6H_5 \end{array} + 2HCl.$$

Aus diesen Rkk. geht zweifellos hervor, dafs die beiden Amidine F. 174° und F. 119° von v. PECHMANN nicht tautomer, sondern strukturisomer sind. Einen weiteren Beweis dafür bildet die Tatsache, dafs ihre Hydrochloride nicht identisch sind, was der Fall sein müfste, wenn die Verbb. tautomer wären. Fälle von Desmotropie in der Amidinreihe sind demnach noch nicht bekannt.

Experimentelles. *Diphenylbenzenylaminoamidin*, $C_6H_5C(:NC_6H_5)\cdot N(NH_2)C_6H_5$. B. Benzanilidimidchlorid wird in Lg. mit Phenylhydrazin versetzt und das Reaktionsprod. mit h. W. extrahiert. F. 119°. Bei Zusatz von KNO_2 zur konz. salzsauren Lg. des Amidins fällt als weifser Nd. das Hydrochlorid des *Benzenyldiphenylamidins*, aus dessen Lg. in h. W. das freie Amidin $C_{19}H_{15}N_3$ durch NH_3 gefällt wurde. Nadelförmige Prismen (aus A.), F. 145° (scharf). Ist identisch mit dem bei Einw. von Anilin auf Benzanilidimidchlorid entstehenden Amidin. Wird das Aminoamidin in Bzl. mit der berechneten Menge Benzoesäureanhydrid versetzt, so entsteht *Benzoyldiphenylbenzenylaminoamidin*, $C_{26}H_{21}ON_3$. Farblose, rhombische Platten (aus A.), F. 136°. — *Phenylbenzenylphenylaminoamidin*, $C_6H_5C(:NC_6H_5)\cdot NHNHC_6H_5$, F. 174—175°, bleibt zurück, nachdem das niedriger schmelzende Amidin aus dem Reaktionsgemisch von Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin extrahiert worden ist. Gibt kein Benzoylderivat. *1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazolon*, $C_{20}H_{15}ON_3$, F. 217—218°. B. 3 g des Amidins werden mit ca. 20 ccm 20%iger Phosgentoluollsg. versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Ll. in Chlf.; l. in Bzl.; swl. in A. — Das Amidin, F. 119°, reagiert sehr energisch mit Phenylsenföl unter B. eines gelblichen, in Bzl. und A. swl. Pulvers, das bei 345° noch nicht schmilzt. Das Amidin, F. 174°, vereinigt sich ebenfalls, aber weit träger mit Phenylsenföl. Das Reaktionsprod. bildet Nadeln (in Chlf. gelöst und mit A. gefällt), F. 186°. Swl. in A. Diese Prodd. wurden nicht näher untersucht. (Amer. Chem. J. **31**. 577—84. Mai. [4/3.] New-Haven. Conn.) ALEXANDER.

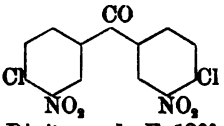
Charles Lauth, *Alkaliechte Triphenylmethanfarbstoffe*. Vf. hat den H der Aminogruppe der Leukobase, welche durch Reduktion des Kondensationsprod. von m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethyl- oder Diäthylanilin erhalten wird, in verschiedener Weise substituiert und die aus diesen Substitutionsprodd. entstehenden Farbstoffe geprüft. Die interessantesten Resultate lieferten die Einwirkungsprodd. von Acetylchlorid, bezw. Essigsäureanhydrid und Benzolsulfochlorid. Das erstere der beiden Substitutionsprodd. wurde durch Auflösen von 50 g Leukobase in 150 ccm Essigsäureanhydrid, Kochen der Lg. nach Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 während eines Tages, Lösen des Reaktionsprod. in HCl u. Fällen durch NH_3, das zweite durch 6-stünd. Kochen von 20 g Leukobase mit 10 g Benzolsulfochlorid, gel. in 150 ccm Bzl., Abdestillieren des Bzl., Auflösen in HCl und Fällen durch NH_3 dargestellt. Beide Prodd. wurden sodann durch 10%ig. Oleum bei gewöhnlicher Temperatur in Disulfosäuren u. letztere durch PbO_2 in blaue Farbstoffe verwandelt, welche in Bezug auf Alkaliechtheit und Farbenreinheit dem Patentblau gleichen und wie dieses eine Sulfogruppe in o-Stellung zum zentralen C-Atom enthalten dürften. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1220—21. [16/5.*].) DÜSTERBEHN.

L. Pelet und **W. Redard**, *Über das Diazoaminofuchsin und das Diazoaminorosanilin*. Läfst man zu einer wss. Lg. von 3 Mol. KNO_2 in der Kälte eine schwach angesäuerte Lg. von 2 Mol. Fuchsin zufliefsen, so entsteht salzsaures Diazoaminofuchsin, welches gelöst bleibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch hier proportional der Stärke (elektrolytischen Dissociation) der zur Freimachung der HNO_2 benutzten S. Für ein und dieselbe S. hängt die Reaktionsgeschwindigkeit natürlich von der Konzentration der S. ab. Auf Zusatz von Na_2CO_3 zur oben erwähnten Lg. des Diazoaminofuchsinchlorhydrats fällt ein brauner, flockiger Nd. aus, der sich in feuchtem Zustande in Ätzalkalien löst und durch SS. und h. W. zu Rosolsäure zers. wird. In diesem Prod. liegt wahrscheinlich das *Didiazoaminorosanilin*:

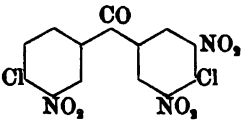
$$C_{38}H_{33}O_4N_6 = OH\cdot C_6H_4\cdot C(OH)\begin{cases}C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\\ C_6H_4\text{——}N:N\cdot NH\text{——}C_6H_4\end{cases}(OH)C\cdot C_6H_4\cdot OH$$

vor. — Parafuchsin und Neufuchsin verhalten sich wie das Fuchsin. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 644—46. 20/5. Lausanne. Lab. für techn. Chemie der Univ.) DÜSTERBEHN.

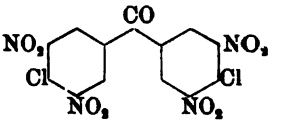
Fortunato Consonno, *Über einige Nitrohalogenderivate des Benzophenons.* Das *p-Dichlorbenzophenon* liefert mit HNO_3 die 3 Nitroderivate der folgenden Formeln:



Dinitroprod., F. 120°.



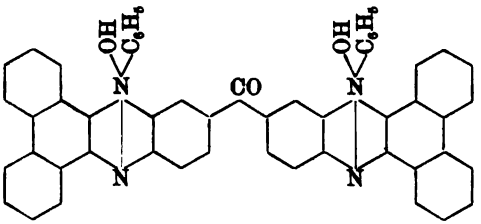
Trinitroprod., F. 141°.



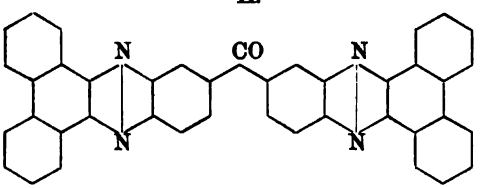
Tetranitroprod., F. 202°.

Ersetzt man im Dinitroprod., F. 120°, die 2 Cl durch 2 Anilidogruppen (NHC_6H_5), reduziert und kondensiert alsdann das dabei entstandene p-Dianilidodinitrobenzophenon mit Phenanthrenchinon, so erhält man das Keton des *Diphenyldiphenanthrophenasons* der Formel I. Daraus folgt, daſs die Nitrogruppen im p-Dichlordinitrobenzophenon die Stellungen 5, 5′ einnehmen. Zu demselben Schluſs gelangt man auch bei Ersatz der Halogenatome durch 2 Aminogruppen, Reduktion und Kondensation des erhaltenen p-Diaminodinitrobenzophenons mit Phenanthrenchinon, wobei ebenfalls ein Azinderivat, das *Diphenanthrophenazinketon* der Formel II. entsteht. Demgemäſs enthält wohl auch das *Trinitro-p-dichlorbenzophenon*, F. 141°, die Nitrogruppen in Stellung 3, 3′, 5 und das *Tetranitroderivat*, F. 202°, in Stellung 3, 3′, 5, 5′. Die Cl-Atome sind in diesen Nitroderivaten leicht durch Hydroxyl-, Methoxyl-, Amino-, Anilidogruppen zu ersetzen, und ihre Beweglichkeit erhöht sich mit der Zahl der Nitrogruppen.

I.



II.



Experimenteller Teil. *p-Dichlorbenzophenon.* B. Zu 5 g Chlorbenzol in 25 ccm CS_2 fügt man 5 g p-Chlorbenzoesäure (aus p-Chlortoluol durch $KMnO_4$ gewonnen) und 7 g PCl_5, läſst auf die abgekühlte Lsg. 10 g Al_2Cl_6 fallen und erwärmt etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade. (Ausbeute an Reinprod., F. 146°, 4,6 g). — *4,4′-Dichlor-5,5′-dinitrobenzophenon*, $C_{13}H_6O_5N_2Cl_2$. B. Zu 15 ccm rauchender HNO_3, D. 1,47, fügt man 2,5 g p-Dichlorbenzophenon. (Ausbeute 2,6 g.) Aus Essigsäure kleine Kristalle, F. 120°, l. in A., Ä., Essigsäure, H_2SO_4, Bzl. — *3,3′,5-Trinitro-4,4′-chlorbenzophenon*, $C_{13}H_5O_7N_3Cl_2$. Zu einer Lsg. von 1 g p-Dichlorbenzophenon in 10 ccm H_2SO_4 und erhitzt auf 130° fügt man 2 g KNO_3. Aus Essigsäure Kristalle, F. 140°, l. in Alkali unter B. eines Phenols. — *4,4′-Dianilido-5,5′-dinitrobenzophenon*, $C_{25}H_{18}O_5N_4$. B. aus einer w. Lsg. von 1 g Dinitrodichlorbenzophenon in 10 g Anilin. Aus Essigsäure orangegelbe Kriställchen, F. 212°, l. in A., Ä., Bzl., Essigsäure und in H_2SO_4 unter Rotfärbung. — *4,4′-Dianilido-5,5′-diaminobenzophenon*, $C_{25}H_{22}ON_4$. B. Zu einer sd. Lsg. von 6,8 g $SnCl_2$ in 50 ccm A. fügt man allmählich 2,15 g Dianilidodinitrobenzophenon, 10 ccm HCl, etwas Zinn und kocht

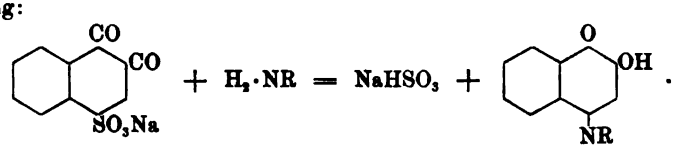
etwa 1 Stde. Gelbliche Kriställchen, F. 160°, l. in Ä., A., Bzl. und in H_2SO_4 mit Rosafärbung. Das entsprechende Chlorhydrat bildet grüne Kristalle, F. 270°. — *Keton des Diphenylphenanthrophenasons*, $C_{38}H_{24}O_2N_4$ (Formel I.) B. Man erhitzt 2 Stdn. auf dem Wasserbade Lsgg. von 0,9 g Phenanthrenchinon in 20 ccm CH_3COOH und von 1 g 5,5'-Diamino-4,4'-dianilidobenzophenon in 5 ccm A. Aus 60%ig. A. Kristalle, F. 220°, l. in A., H_2SO_4 und Essigsäure. — *4,4'-Diamino-5,5'-dinitrobenzophenon*, $C_{13}H_{10}O_5N_4$. B. bei 5-stündigem Erhitzen von 1 g p-Dichlordinitrobenzophenon, 3 ccm 4%ig. alkoh. NH_3 und 5 ccm A. im Einschmelzrohr auf 100°. Gelbe Kristalle, F. 121°, l. in A., Ä., Bzl., HCl, H_2SO_4. — *4,4',5,5'-Tetraminobenzophenon*, $C_{13}H_{14}ON_4$. B. beim Erhitzen von 6,2 g $SnCl_2$ in 25 ccm A. mit 1,4 g Diaminodinitrobenzophenon und 15 ccm HCl. Aus A. gelbe Nädelchen, F. 155°, l. in A., Ä., Bzl., Essigsäure und in H_2SO_4 unter Rotfärbung. — *Diphenanthrophenasinketon*, $C_{41}H_{22}O_4N$ (Formel II.) B. bei 4-stündigem Erwärmen von 1 g 4,4',5,5'-Tetraminobenzophenon mit 1,85 g Phenanthrenchinon in 20 ccm Essigsäure im Wasserbade. Aus A. gelbbraune Kristalle, bei 160° sich zers., l. in A., Essigsäure und in H_2SO_4 unter Rotfärbung. — *3,3',5,5'-Tetranitro-4,4'-dichlorbenzophenon*, $C_{13}H_4O_9N_4Cl_2$. B. Man fügt zu einer auf 150° erwärmten Lsg. von 1 g 4,4'-Dichlor-5,5'-dinitrobenzophenon in 10 ccm rauchender H_2SO_4 1 g KNO_3. Aus Essigsäure Kristalle, F. 202°. — *4,4'-Dianilido-3,3',5,5'-tetranitrobenzophenon*, $C_{25}H_{16}O_9N_6$. B. Zu 10 ccm Anilin fügt man 1/3 g Tetranitrodichlorbenzophenon. Aus Essigsäure goldgelbe Kriställchen, F. 262°. — *4,4'-Dioxy-3,3',5,5'-tetranitrobenzophenon*, $C_{13}H_6O_{11}N_4$. B. bei 5-stünd. Erhitzen von 0,5 g Tetranitrodichlorbenzophenon mit 5 ccm A. und 0,25 g Na_2CO_3, gel. in 3 ccm W. Aus A. gelbe Kriställchen, F. 203°, l. in w. W., A., Ä., Essigsäure und H_2SO_4. — *4,4'-Diamino-3,3',5,5'-tetranitrobenzophenon*, $C_{13}H_8O_9N_8$. B. bei 8-stünd. Erhitzen von 0,5 g Tetranitrodichlorbenzophenon in 5 ccm A. mit 2 ccm alkoh. 5%ig. NH_3. Gelbliche Kriställchen, F. 270°, l. in A., Bzl., Essigsäure und H_2SO_4. — *Tetramethyl-4,4'-diamino-3,3',5,5'-tetranitrobenzophenon*, $C_{17}H_{16}O_9N_6$. B. bei 3-stünd. Erhitzen von 0,5 g Tetranitrobenzophenon, F. 202°, im Einschmelzrohr bei 100° mit 5 ccm A. und 2 ccm 33%ig. Methylamin. Gelbe Kriställchen, F. 234°. — *Methyläther des Dinitrobenzophenons*, $C_{15}H_{12}O_7N_2$. B. bei 2-stünd. Kochen von 1 g Dinitrochlorbenzophenon in 20 ccm Methylalkohol mit 10 ccm Natriummethylat. Gelbe Kristalle, F. 205°, unl. in Ä., wl. in A. und Bzl., l. in H_2SO_4. — *Äthyläther*, $C_{17}H_{16}O_7N_2$. B. bei 2-stünd. Kochen von 1 g Dinitrodichlorbenzophenon in 25 ccm A. mit 15 ccm Natriumäthylat. Aus Essigsäure oder A. Kristalle, F. 132°. — *4,4'-Dioxy-5,5'-dinitrobenzophenon*, $C_{13}H_8O_7N_2$. B. bei 5-stünd. Erhitzen von 1 g p-Dichlordinitrobenzophenon in 5 ccm A. mit 0,65 g Na_2CO_3 in 5 ccm W. im Einschmelzrohr bei 135°. Aus A. gelbe Kristalle, F. 172°, l. in A., Bzl., l. in H_2SO_4 und in Alkalien unter Rotfärbung. Dasselbe Diphenol entsteht auch aus dem entsprechenden Methyl- oder Äthylester (1 g) beim Erhitzen mit 5 ccm A. u. 0,55 g KOH in 6 ccm W. auf 175° unter Druck. — *Dimethyldiaminodinitrobenzophenon*, $C_{15}H_{14}O_5N_4$. B. bei 5-stünd. Erhitzen von 1 g Dichlordinitrobenzophenon mit 5 ccm A. und 0,6 g einer 33%ig. Monomethylaminlsg. Aus A. oder Essigsäure gelbe Kriställchen, F. 212°. — *Tetramethyldiaminodinitrobenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_5N_4$. B. bei mehrstündigem Erhitzen von 1 g p-Dichlordinitrobenzophenon mit 5 ccm A. und 0,87 g einer 33%ig. Dimethylaminlsg. unter Druck auf 100°. Aus Essigsäure gelbe Kristalle, F. 150°, unl. in Ä., l. in A., Bzl. und H_2SO_4 unter Rotfärbung. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 374—87. 14/5. [20/2.].) ROTH-Breslau.

Gilbert Thomas Morgan, Frances Mary Gore Micklethwait u. **Herbert Ben Winfield**, *Ein Studium der Substitutionsprodukte des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins. 4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin und ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure.* Unterwirft man die Acylderivate des *ar-Tetrahydro-α-naphtylamins*

(Bamberger und Althausse (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1895; C. **88**. 1064) der Einw. von 1 Mol. Br oder BrOH, so erfolgt Substitution im aromatischen Ring, u. zwar nimmt das eintretende Br-Atom die Parastellung zum Amin-N ein; bei der Hydrolyse erhält man *4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin*, F. 42°, welches sich in *1-Bromtetrahydronaphtalin* und in *1-Bromdinitrotetrahydronaphtalin*, F. 91°, überführen läfst. Das isomere, aus *ar-Tetrahydro-β-naphtylamin* zu gewinnende *2-Bromdinitrotetrahydronaphtalin* schm. bei 105—106°. — Behandelt man 4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin mit Diazoverbb., so resultieren Diazoamine vom Typus $C_{10}H_{10}Br \cdot NH \cdot N_2X$. *4,4'-Dibrom-1-diazo-1-aminotetrahydronaphtalin*, welches bei Einw. der Base auf ihr eigenes Diazoniumsalz gebildet wird, zers. sich bei 190—194° u. wird durch k. konz. HCl in seine Komponenten gespalten.

4-Brom-α-naphtylamin kondensiert sich mit Diazoverbb., abweichend von der analog substituierten Tetrahydrobase, zu o-Azoderivaten der Formel $XN_2 \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$. Die *Azoverbindung* $NaSO_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$ liefert bei der Reduktion Sulfanilsäure und Naphtylen-1,2-diamin. — Die durch Sulfonierung von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin zu gewinnende *ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure*, $NH_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot SO_3H + H_2O$, läfst sich durch Eliminierung der NH_2-Gruppe in *Tetrahydronaphtalin-1-sulfosäure* verwandeln; das gleiche Prod. kann auch erhalten werden durch Überführung von ar-Tetrahydro-α-naphtylamin in *Tetrahydronaphtalin-1-sulfinsäure* und Oxydation der letzteren. *Tetrahydronaphtalin-1-sulfochlorid* schm. bei 70,5°; *Tetrahydronaphtalin-1-sulfanilid* bei 144—145°. — ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure unterscheidet sich von α-Naphtylamin-4-sulfosäure (Naphtionsäure) dadurch, dafs es Diazoaminoderivate und nicht Azoverbb. liefert. — Die Azoderivate des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins sind ebenso wie die entsprechenden Azo-α-naphtylamine p-Azoverbb., denn sie geben bei der Reduktion ar-Tetrahydronaphtylen-1,4-diamin. Wenngleich somit ar-Tetrahydro-α-naphtylamin dem α-Naphtylamin darin gleicht, dafs es leichter als Amine der Benzolreihe p-Azoverbb. bildet, so geben doch seine parasubstituierten Derivate, abweichend von denen des α-Naphtylamins, keine o-Azoverbb. und gleichen in dieser Hinsicht dem p-Bromanilin und anderen ähnlich substituierten Basen der Benzolreihe. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 109—10. 14/5. [5/5.*].) Henle.

P. Ehrlich und **C. A. Herter**, *Über einige Verwendungen der Naphtochinonsulfosäure.* Bei Verss. über die Entgiftung toxischer Substanzen durch Synthese innerhalb des Organismus haben die Vff. die aufserordentliche Reaktionsfähigkeit der 1,2-Naphtochinonsulfosäure-(4) von O. N. Witt (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3163; s. untenstehende Gleichung) konstatiert. Es ergab sich, dafs diese S. nicht nur, wie schon bekannt, mit Anilin, sondern mit allen aromatischen Mono- und Diaminen kuppelt, aufser bei starker Häufung negativer Gruppen (Tribromanilin, Trinitroanilin). Die entstehenden Farbstoffe sind bei Verwendung von Monaminen meist orange, während eine in p-Stellung befindliche Dimethylaminogruppe einen Farbenumschlag in violett bewirkt. Aufser mit Aminen tritt die S. auch mit sog. sauren Methylenverbb. in Rk., aber auch mit Phloroglucin u. Resorcin in der tautomeren Form. Die Kuppelung mit Aminen erfolgt nach der allgemeinen Gleichung:



Die Tatsache, dafs auch sekundäre Amine (Piperidin, Diamylamin, Methylanilin) reagieren, bedarf noch der Aufklärung. Die in schwach sodaalkal. Lsg.

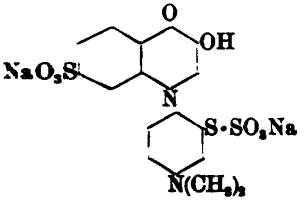
gebildeten Kondensationsprodd. sind in W. unl., eine im Molekül vorhandene saure Gruppe (—COOH, —SO_3H) verleiht den Farbstoffen Löslichkeit in Alkali, Ggw. von Aminogruppen Löslichkeit in Säuren.

Die mit sauren Methylenverbb. entstehenden Substanzen zeigen folgende Färbungen:

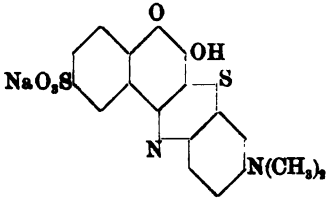
	Farbe in Sodalösung			
	Sofort	Nach 1—2 Minuten	Beim Kochen	Mit Essigsäure versetzt
Nitromethan	rosa	blauviolett	tiefviolett	gelb
Nitrotoluol	braun	braunrot	braunrot	gelbrot
Brenztraubensäureester	gelb	tiefgrün	blaugrün	rot
Acetylaceton	„	rotbraun	tiefer	hellgelb
Benzoylaceton	gelbbraun	braun	„	gelb
Acetondicarbonsäureester	gelb	orangerot	„	hellgelb
Acetessigester	gelbrot	„	„	„
Benzoylessigester	gelbbraun	braunrot	braunrot	gelb
Desoxybenzoin	gelb	gelbbraun	gelbbraun	„
Cyanacetamid	rot	purpurrot	tiefrotviolett	hellgelb
Phenylpyrazolon	grün	blau	grünblau	gelbrot
Methylphenylpyrazolon	blaugrün	schmutziggrün	„	„
Rhodaninsäure	rotbraun	tiefviolett	tiefblauviolett	„
Resorcin	olivgrün	violett	grünschwarz	„
Phloroglucin	braun	braunviolett	braunschwarz	gelb

In unaufgeklärter Weise reagieren noch unter Farbstoffb. Körper wie Pepton, Tyrosin, Harnsäure, sowie auch Harn. — Farbstoffe mit einem toxisch wirkenden Rest bieten besonderes Interesse wegen der Möglichkeit, an der Hand der Färbungen durch mikroskopische und biologische Prüfung den Zusammenhang zwischen Verteilung und Wirkung zu verfolgen. Ein geeignetes Prod. erhält man durch Kondensation von Adrenalin oder Apomorphin mit Dimethylphenylendiaminthiosulfosäure, die sich ganz analog dem Brenzkatechin in alkal. Lsg. durch Luftsauerstoff zu einem methylenblauähnlichen Körper verbinden. Eine für den gedachten Zweck sehr geeignete Verb. liegt auch in dem durch Paarung von Naphtochinondisulfosäure mit Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure entstehenden Farbstoff (I.), der leicht unter Abspaltung von schwefliger S. ein Thiazinderivat (II.) liefert. Dieser Farbstoff besitzt nur geringe Toxizität,

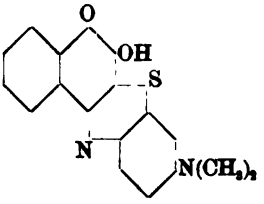
I.



II.



III.



so daſs man 50—80 ccm der 2%ig. Lsg. des Na-Salzes einem Kaninchen injizieren kann, dessen Haut, Organe und einzelne Teile dabei charakteristische Färbungen annehmen, die zum Teil auf B. des Thiazinderivats beruhen. Andere Erscheinungen bedingt der analoge, aus Naphtochinonmonosulfosäure und Dimethyl-

phenylendiaminthiosulfosäure hervorgehende Farbstoff, resp. sein Thiazin der Formel III. Eine andere Anwendung der Farbstoffrkk. besteht in folgendem: Injiziert man Tieren Anilin, so kann man dessen Verteilung auf den Schnittflächen der einzelnen Organe durch Bestreichung mit einer Lsg. von naphtochinonsulfosaurem Na nachweisen. Der umgekehrte Vers., Injektion von Naphtochinonsulfosäure und Nachweis mittels Anilin, verläuft weniger deutlich, da eine Reduktion zur nicht mehr kuppelnden Hydrochinonverb. durch reduzierende Zellen stattfindet. Bei erzwungenen intravitalen Synthesen ersetzt man das Anilin zweckmäßig durch Aminobenzoesäure oder α-Naphtylaminsulfosäure; man kann dann in den meisten Organen den Eintritt einer partiellen Synthese konstatieren, die denselben Verteilungstypus erkennen läßt, wie er bei Verwendung des vorher durch Mischung in vitro erzeugten Farbstoffes zutage tritt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 379—92. 3/5. [20/3.] Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. experim. Therapie.) NEUBERG.

E. Noelting, *Über Farbstoffe der Naphtyldiphenylmethan-, Dinaphtylphenylmethan- und Trinaphtylmethanreihen.* (Vgl. C. **1903**. I. 87.) Dinaphtylphenylmethan- und Trinaphtylmethanfarbstoffe sind bisher nicht bekannt geworden. Der Vf. hat in Gemeinschaft mit **Freyss**, **Serra**, **Dreyfus**, **Bourry** und **Demant** eine Reihe dieser Verbb. hergestellt. Zur Gewinnung der *Dinaphtylphenylmethanfarbstoffe* wurde p-Dimethylaminobenzaldehyd (und seine Nitroderivate) mit monosubstituierten α-Naphtylaminen, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot R$ (R = Methyl, Äthyl, Phenyl, p-Tolyl), kondensiert und die erhaltenen Leukobasen oxydiert. Eine zweite Darstellungsmethode besteht in der Kondensation von *Diaminonaphtylphenylketonen* mit sekundären Naphtylaminen. Diese gemischten Naphtylphenylketone werden nach den Angaben der DRP. 79 390 und 84 655; C. **95**. I. 944; **96**. I. 782 erhalten. Man kondensiert p-Dimethylaminobenzomethylanilid, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, z. B. mit Äthyl-α-naphtylamin zu der Aurammoniumverb. (I.) und zerlegt diese durch Einw. von NaOH in Methylanilin u. das Keton (II.). Die Ketone sind schwächer basisch als das MICHLERsche Keton $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]CO$; aus starksaurer Lsg. werden sie durch W. gefällt. Durch Behandeln mit Na-Amalgam in A. lassen sie sich zu den entsprechenden Hydrolen (z. B. III.) reduzieren. Diese färben analog dem MICHLERschen Hydrol Seide und tannierte Baumwolle an, und zwar mit blaugrüner bis reingrüner Nuance. Werden die gemischten Ketone mit Salmiak und $ZnCl_2$ verschmolzen, oder werden die Aurammoniumverbb. (I.) in alkoh. Lsg. mit NH_3-Gas behandelt, so erhält man *Auramine* (z. B. IV.) *der Naphtylphenylmethanreihe.* Diese färben gelborange u. sind etwas säurebeständiger als die gewöhnlichen Auramine.

I.	II.	III.	IV.
$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
$C : N(CH_3)(C_6H_5)Cl$	CO	$CH \cdot OH$	$C : NH$
$C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$	$C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$	$C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$	$C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$

Die *Farbstoffe, resp. Leukobasen der Trinaphtylmethanreihe* werden aus sekundären Naphtylaminen und CCl_4 oder Orthoameisensäureäther erhalten.

Vom praktischen Standpunkte besitzen die Farbstoffe der Dinaphtylphenylmethan- und der Trinaphtylmethanreihe wegen ihrer Schwerlöslichkeit und ihres Preises keine Bedeutung. Theoretisch interessant ist, daß der Ersatz eines Benzolkernes im Kristallviolett durch Naphtalin zu einem Blau führt und dann die Einführung eines zweiten und dritten Naphtalinkernes die Nuance nicht mehr so erheblich ändert, sondern sie nur grünstichiger macht.

Wird die sekundäre Aminogruppe der genannten Farbstoffe acetyliert, so treten Veränderungen ein, welche den in der Triphenylmethanreihe bekannten ganz analog

sind. So liefert der blaue Naphtyldiphenylmethanfarbstoff V. ein grünes Acetylderivat, der Dinaphtylphenylmethanfarbstoff VI. ein grünes Monoacetyl- und ein

V. $C\begin{cases}C_6H_4:N(CH_3)_2Cl\\C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\\C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5\end{cases}$ VI. $C\begin{cases}C_6H_4:N(CH_3)_2Cl\\C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5\\C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5\end{cases}$

rotes Diacetylderivat; ebenso verhält sich der Trinaphtylmethanfarbstoff. Dieselben Veränderungen wie bei der Acetylierung treten bei der Nitrosierung von Aminogruppen ein.

In den tabellarischen Zusammstellungen der Abhandlung werden folgende Verbb. beschrieben:

Ketone: $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CH_3$. Hellgelbe Kristalle, F. 211—212°. — $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$. Grünliche, prismatische Kristalle. F. 162°; ll. in Bzl., A., Ä., fast unl. in Lg. — $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln. F. 201—202°; l. in Toluol, fast unl. in A. — $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln. F. 221°. — $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CH_3$. Gelbe Kristalle. F. 149°. — $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$. Grüne oder gelbe Kristalle aus A. F. 133,5°. — $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbe Kristalle aus A. F. 146—147°. — $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Grünlichgelbe Nadeln. F. 176—177°; swl. in A., Ä., ll. in Bzl.

Leukobasen der Naphtyldiphenylmethanreihe: $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_5\cdot NH_2$. Blättchen. F. 221—222°; swl. in A., leichter in Bzl., Chlf. — *Acetverb.* $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Kristalle. F. 228—229°; swl. in A., leichter in Essigester. — $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CH_3$. Blättchen. F. 201—202°. — $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$. Prismen. F. 172—173°; in Lsg. stark fluoreszierend. — $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_5$. Kristalle. F. 167—168°. — $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_7H_7$. Prismen, F. 193—194°, wl. in A., leichter in Essigester mit blauer Fluoreszenz. — $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_5(NH_2)_2$. B. aus α-Naphtylendiamin und MICHLERschem Hydrol. Nadeln aus Bzl. F. 233—234°. — *Diacetverb.* $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_5(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Kristalle. F. 258—259°; wl. in A., leichter in Essigester. — *Azin* $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_6<\begin{matrix}N=C-C_6H_4\\N-C-C_6H_4\end{matrix}$. B. aus dem Diaminderivat und Phenanthrenchinon. Hellgelbe Nadeln (aus Bzl.). F. oberhalb 336°, fast unl. in A. Gibt bei der Oxydation einen grünen Farbstoff.

Leukobasen der Dinaphtylphenylmethanreihe: $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot NH\cdot CH_3)_2$. Amorphes Pulver; ll. — $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5)_2$. Prismen. F. 220°; ll. in Pyridin, sonst wl. — $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. Amorphes Pulver. In organischen Fll. mit blauer Fluoreszenz l. — $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_7H_7)_2$. Ähnelt der vorstehenden Verb. — $[(CH_3)_2N]^4(NO_2)^3C_6H_2\cdot CH^1(C_{10}H_5\cdot NH\cdot CH_3)_2$. Orange, amorph; ll. — $[(CH_3)_2N]^4(NO_2)^3C_6H_2\cdot CH^1(C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_2H_5)_2$. Rote Prismen. F. 200°; wl. in A., Bzl., leichter in Eg., Pyridin. — $[(CH_3)_2N]^4(NO)_2{}^3C_6H_2\cdot CH^1(C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. Orange, amorph; ll. in Bzl., Eg., schwerer in A., Lg. — $(CH_3)_2N]^4(NO_2)^3C_6H_2\cdot CH^1(C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_7H_7)_2$. Orange, amorph; ll. in Bzl., Eg., wl. in A., Lg.

Tris-α-äthylaminonaphtylmethan, $CH(C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5)_3$. Nadeln. F. oberhalb 300°, sublimierbar, färbt sich an der Luft grün, zl. in A.

Farbstoffe der Naphtyldiphenylmethanreihe: $(CH_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6)[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]C:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$. Grünschillernde Kristalle; blauer Farbstoff. — $(C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6)\cdot[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]C:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ („Neuviktoriablau"). Ähnlich dem vorigen; die Farbbase bildet rotbraune Kristalle. F. 183—184°; ll. in A., Bzl., wl. in Lg. — $C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6)[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]C:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$ („Viktoriablau"). Kupferbronze-

glänzende Blättchen; ll. in h. W. und A. — $(C_7H_7 \cdot NH \cdot C_{10}H_6)[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]C : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$. Goldglänzende Kristalle, wl. in W., leichter in A. Blauer Farbstoff.

Farbstoffe der Dinaphtylphenylmethanreihe: $(CH_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6)_2C : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$. Blaues Pulver; zl. in W. — $(C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6)_2C : C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2Cl$. Grünblaue, metallglänzende Nadeln; wl. in W., leichter in A., Essigsäure. Blauer Farbstoff. — $(C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6)_2C : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$. Grünblaue, metallglänzende Nadeln; fast unl. in W., l. in A., Eg. Blauer Farbstoff. — $(C_7H_7 \cdot NH \cdot C_{10}H_6)_2C : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$. Dunkelblaue, metallglänzende Nadeln; unl. in W., ll. in A., Eg. Blauer Farbstoff.

Trinaphtylmethanfarbstoff, $(C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6)_3C : C_{10}H_6 : NH(C_2H_5)Cl$. Blaue, metallglänzende Nadeln, unl. in W., wl. in A., leichter in Eg. Blauer Farbstoff.

Auramine der Phenylnaphtylmethanreihe: $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$. Gelbliche Prismen aus A. F. 199—200°; sl. in h. A., h. Bzl., ll. in HCl u. Essigsäure mit gelber Farbe; färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle orange. Chlorhydrat, $C_{21}H_{23}N_3 \cdot HCl$. Rote Prismen; zl. in W. — $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Prismen. F. 186°; l. in h. A., schwerer in Bzl., in Essigsäure grüngelb l.; färbt orange. Chlorhydrat, $C_{25}H_{25}N_3 \cdot HCl$. Rote Prismen; swl. in W. — $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_7H_7$. Hellgelbe Prismen aus Bzl. F. 164—165°. Chlorhydrat, $C_{26}H_{25}N_3 \cdot HCl$. Rote Prismen; fast unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1899—1920. 28/5. [2/3.] Mülhausen i. E. Chemieschule.)

PRAGER.

Clarence Smith, *Studien in der Tetrahydronaphtalinreihe. Teil II. Halogenderivate des ar-Tetrahydro-β-naphtylamins.* In einer früheren Mitteilung (J. Chem. Soc. London **81**. 900; C. **1902**. II. 214. 452) wurde gezeigt, daſs ar-Tetrahydro-β-naphtylamin den primären Aminen der Benzolreihe insofern gleicht, als es Diazoaminoverbb. liefert; weitere Unterss. haben nun ergeben, daſs eine weitere Übereinstimmung mit den Aminen der Benzolreihe auch im Verhalten gegenüber den Halogenen zum Ausdruck kommt. Aceto-β-naphtalid liefert bei gewöhnlicher Temperatur auch mit überschüssigem Br lediglich 1-Bromaceto-β-naphtalid; *ar-Tetrahydroaceto-β-naphtalid* reagiert mit 1 Mol. Br unter B. zweier Verbb., nämlich von *1-Brom-ar-tetrahydroaceto-β-naphtalid* u. *4-Brom-ar-tetrahydroaceto-β-naphtalid*.

Die folgenden Verbb. wurden erhalten. *1-Bromtetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{11}Br$, aus ar-Tetrahydro-α-naphtylamin, farblose, mit Wasserdampf flüchtige Fl., Kp_{751}. 255—257°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *2-Bromtetrahydronaphtalin*, aus ar-Tetrahydro-β-naphtylamin, Kp_{758}. 238—239°. — 1-Brom-ar-tetrahydroaceto-β-naphtalid, $C_{12}H_{14}ONBr$, aus ar-Tetrahydroaceto-β-naphtalid und 1 Mol. Br in Eg., farblose, oktaedrische Kristalle aus A., F. 125,5°. — 4-Brom-ar-tetrahydroaceto-β-naphtalid, aus den Mutterlaugen der isomeren 1-Bromverb., farblose Nadeln aus A., F. 151°. — *1-Brom-ar-tetrahydro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_{12}NBr$, durch Hydrolyse des entsprechenden Acetylderivats, farblose Nadeln aus PAe., F. 52,5°, ll. in A., mit Wasserdampf flüchtig. — *4-Brom-ar-tetrahydro-β-naphtylamin*, farblose Nadeln aus PAe., F. 52°, mit Wasserdampf wenig flüchtig. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 110 bis 111. 14/5. [5/5.*].)

HENLE.

Clarence Smith, *Studien in der Tetrahydronaphtalinreihe. Teil III. Reaktion zwischen ar-Tetrahydro-β-naphtylamin und Formaldehyd.* Der benzolartige Charakter des *ar-Tetrahydro-β-naphtylamins* äuſsert sich auch im Verhalten gegenüber Formaldehyd: es entsteht kein Akridin, sondern *Methylen-ar-tetrahydro-β-naphtylamin*, $(C_{11}H_{13}N)_2$, weiſse Nadeln aus Aceton oder PAe., F. 121°. Gleichzeitig resultiert eine polymere Modifikation, $(C_{11}H_{13}N)_x$, weiſses, amorphes, bei 156° sich dunkel färbendes und bei 164° schm. Pulver, fast unl. in PAe. und Bzl., l. in h. A. unter partieller Umwandlung in die trimolekulare Form. — Reduktion des Methylen-ar-

tetrahydro-β-naphtylamins mit Na und Amylalkohol ergibt *Methyl-ar-tetrahydro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_{11}\cdot NH\cdot CH_3$, farbloses Öl, Kp_{716}. 267,5°. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}N\cdot HCl$, weifse Nadeln aus W. — Nitrat, $C_{11}H_{15}N\cdot HNO_3$, Nadeln. — Nitrosamin, $C_{10}H_{11}N(NO)\cdot CH_3$, gelbes Öl, welches die LIEBERMANNsche Rk. gibt. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 111—12. 14/5. [5/5.*].) HENLE.

Robert Luther u. **Fritz Weigert**, *Umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. I. Anthracen und Dianthracen.* Anthracen geht nach der Beobachtung FRITZSCHEs in Lsg. (wie nach den Vffn. auch im festen Zustande u. in Dampfform) im Sonnenlicht in Dianthracen über, welches im Dunkeln wiederum Anthracen zurückbildet. Es liegt demnach eine umkehrbare photochemische Rk. im homogenen System vor, die von den Vffn. sowohl qualitativ wie quantitativ untersucht wurde. Als Lichtquelle dienten Kohlenbogenlampen oder eine Hg-Bogenlampe aus Quarz; das Licht der letzteren bewirkt eine rasche Umwandlung, obgleich Anthracen unter seinem Einfluſs nicht fluoresziert. Die in Glas-, bezw. Quarzgefäſsen befindliche Lsg. von Anthracen wurde entweder unmittelbar den Strahlen ausgesetzt oder mittels eines Al-Blechrohres nur ein konstanter Teil bestrahlt. Als Lösungsmittel dienten bei den qualitativen Verss. Phenetol, Anisol u. Xylol, bei den quantitativen nur die ersteren beiden Fll., sämtlich bei ihren Kpp. Die Analyse des Rk.-Gemisches geschah durch Abdampfen des Lösungsmittels bei niederer Temperatur u. nachfolgender Sublimation des Anthracens bei 110°, wobei Dianthracen quantitativ zurückbleibt. Phenetol u. Anisol wurden für die genauere Unters. gewählt, weil darin die Löslichkeit des Dianthracens verhältnismäſsig groſs (bis 1,5%) und darum eine Unters. in verd. Lsg. möglich ist.

Die Umwandlung von Dianthracen in Anthracen im Dunkeln ist eine vollständig verlaufende Rk. 1. Ordnung. Im Licht werden bei längerer Fortsetzung der Verss. (in sd. Phenetol ca. 6—7 Stdn.) von beiden Seiten bestimmte Gleichgewichtszustände erreicht, die von verschiedenen Faktoren abhängig sind (Art des Lösungsmittels, Lichtquelle, Intensität des Lichtes, bestrahlte Fläche, Volumen der Lsg. etc.). Auf Grund der tabellarisch mitgeteilten Versuchsresultate wird unter Berücksichtigung der maſsgebenden Faktoren eine Gleichgewichtskonstante K aufgestellt, die bei im übrigen konstant gehaltenen Bedingungen übereinstimmende Werte liefert. Für freie Gefäſse gilt $K = {}^1/_2 C_D \cdot d^2 \cdot r\pi$ (C_D = Dianthracenkonzentration, d = Entfernung von der Lichtquelle, r = Radius des Fl.-Cylinders), für abgeblendete $K = C_D \cdot d^2 \cdot g/2rhs$ (g = Gewicht der Lsg., h = Höhe des bestrahlten Cylinders, s D. des Lösungsmittels beim Kp.). Auffallend ist die scheinbare Unabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von dem Gehalt an Anthracen, die allerdings nur für verhältnismäſsig groſse Anthracenkonzentrationen gilt.

Von weiteren Beobachtungen sei noch hervorgehoben: Die Reaktionsfähigkeit des Anthracens vergröſsert sich im bestrahlten Zustande sehr stark. Der O der Luft oxydiert in diesem Falle Anthracen unter Gelbfärbung, weshalb es zur Erzielung reinen Dianthracens vorteilhaft ist, die Berührungsfläche mit der Luft im Dunkeln zu erhalten. Aus Xylol erhält man Dianthracen direkt rein in weifsen, hexagonalen Blättchen; F. bei schnellem Erwärmen zwischen 270 u. 280°. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 628—39. 19/5. [5/5.] Leipzig. Phys.-chem. Inst.) MITTASCH.

A. Haller und **A. Guyot**, *Über das symmetrische γ-Diphenylanthracen und Dihydro-γ-diphenylanthracen.* Gelegentlich der Darst. des s. γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracens (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 327; C. **1904**. I. 814) hatten die Vff. die Hypothese aufgestellt, daſs der B. dieser Verb. diejenige des Phenyloxanthranols vorausginge. Tatsächlich erhält man, wenn man eine äth. Lsg. von Phenylmagnesiumbromid zu einer äth. Suspension von Anthrachinon (letzteres

in geringem Überschufs) zutropfen läfst und die M. einige Zeit erhitzt, beim Zers. mittels stark verd. HCl fast reines *Phenyloxanthranol*. Letzteres liefert bei weiterer Einw. von Phenylmagnesiumbromid in einer Ausbeute von 50% das *γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracen*. Verwendet man an Stelle des freien Phenyloxanthranols dessen Monomethyläther, $CO<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)(OCH_3)$, so entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute der *Monomethyläther des s. γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracens*, $(C_6H_5)(OH)C<(C_6H_4)_2>C(OCH_3)(C_6H_5)$, farblose Kristalle, F. 274°, l. in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe. Behandelt man das erwähnte Diol — oder weniger gut — dessen Monomethyläther in sd. Eg.-Lsg. mit alkoh. Salzsäure, so scheidet sich das *γ-Dichlor-γ-diphenyldihydroanthracen*, $C_6H_5 \cdot CCl<(C_6H_4)_2>CCl \cdot C_6H_5$, in Blättchen vom F. 178° unter Zers. ab, l. in konz. H_2SO_4 unter HCl-Entw. mit blauer Farbe. Ist ein energisches Oxydations- und Chlorierungsmittel, wobei es unter Abspaltung von 2 At. Cl in s. γ-Diphenylanthracen übergeht, verwandelt z. B. Dimethylanilin in einen violetten Farbstoff.

Leichter und sogleich rein erhält man das *s. γ-Diphenylanthracen*, $C_6H_5 \cdot C<(C_6H_4)_2>C \cdot C_6H_5$, durch Einw. von Zinkstaub oder KJ — im letzteren Fall unter Abscheidung von freiem Jod — auf eine sd. Eg.-Lsg. des Diols, durch Reduktion des Monomethyläthers des Diols, durch einfaches Schmelzen der oben erwähnten Dichlorverb., durch Oxydation des weiter unten beschriebenen Dihydrürs durch den Luftsauerstoff und durch längeres Kochen einer Lsg. des Diols in käuflichem Nitrobenzol. Ambrafarbene, an oktaedrischen S erinnernde Kristalle aus CS_2, F. 240°, sublimiert gegen 270° unzers., l. in Bzl. und dessen Homologen, wl. in Eg. und A., färbt sich mit konz. H_2SO_4 nicht, wird aber leicht von dieser sulfuriert. Sämtliche Lsgg. des γ-Diphenylanthracens, auch die wss. der sulfosauren Salze, fluoreszieren schön violettblau, mit alleiniger Ausnahme der CS_2-Lsg. Durch Einw. von $K_2Cr_2O_7$ + Eg. wird das γ-Diphenylanthracen in das Diol zurückverwandelt.

Durch längere Einw. von Natriumamalgam auf die alkoh. Suspension des s. γ-Diphenylanthracens bis zum Verschwinden der Fluoreszenz entsteht das *s. γ-Diphenyldihydroanthracen*, $C_6H_5 \cdot CH<(C_6H_4)_2>CH \cdot C_6H_5$, feine, in frischem Zustande nicht mehr fluoreszierende Nadeln aus sd. Toluol + A., verliert beim Erhitzen H, so dafs es nicht gelingt, den F. des Körpers genau zu bestimmen. Eine frische, im Vakuum bei Lichtabschlufs getrocknete Probe schm. bei 218°. Die Lsgg. des Dihydrürs fluoreszieren infolge von eintretender Oxydation sehr bald wieder. — Reines s. γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracen fluoresziert entgegen der l. c. gemachten Angabe nicht, doch nehmen die Lsgg. infolge von eintretender Reduktion diese Eigenschaft sehr bald an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1251 bis 1254. [24/5.*]) DÜSTERBEHN.

J. Honda, *Die Saponinsubstanzen der Dioscorea Tokoro Makino*. Die Diosc Tokoro Makino (japanisch Oni-Tokoro oder Tokoro genannt), deren zerquetschte Wurzeln auf Fische betäubend wirken und in Japan zum Fangen der Fische benutzt werden, enthält zwei neue Saponinsubstanzen, das kristallinische *Dioscin* $C_{24}H_{38}O_9 + 3H_2O$, und das amorphe *Dioscorea-Sapotoxin*, $C_{22}H_{38}O_{10}$. Zur Darst des Dioscins werden die getrockneten und geschnittenen Wurzeln wochenlang mi 96%ig. A. bei Zimmertemperatur extrahiert. Nach Abdestillieren der Hauptmeng des A. wird der Rest mit dem 3fachen Volumen W. versetzt. Der hierbei ent stehende hellgelbe Nd. wird nach Abdekantieren der Fl. durch mehrmaliges Löse in A. und Fällen mit W. gereinigt u. schliefslich aus absol. A. umkristallisiert. — Weifse, seidenglänzende Nadeln: F. 247—250°. Dreht in A. nach links; swl. in h W.; wl. in h. W. Die Lsg. schäumt. Ll. in A., Methylalkohol und Eg., wl. i Chlf., Amylalkohol und Aceton, unl. in Ä. und PAe. Kons. H_2SO_4 löst mit gelbe

in rotgelb, dunkelrot u. violett übergehender Farbe. Dann verschwindet die Farbe unter Abscheidung gelber Flocken. Bichromat erzeugt in der Lsg. der Verb. in konz. H_2SO_4 einen grünen Ring. $KMnO_4$-haltige H_2SO_4 nimmt beim Aufstreuen gepulverten Dioscins violette Färbung an. FRÖHDES Reagens löst mit gelber, dann violetter Farbe. Konz. HNO_3 löst namentlich in der Wärme mit gelber Farbe. Beim Kochen mit konz. HCl scheidet die stark schäumende Fl. weiße Flocken ab. Beim Kochen mit verd. Säuren entsteht rechtsdrehender Zucker und eine aus A. in Blättchen kristallisierende Verb., welche ll. ist in Ä., A., Methylalkohol u. PAe. — *Acetylverb.* Amorph. Ll. in Ä., Chlf., Bzl., A. und Eg. — Zur Darst. des Sapotoxins dient eine kombinierte Bleimagnesiamethode. Die vereinigten wss. und h. Auskochungen der geschnittenen Wurzeln werden nach dem Erkalten mit Bleiacetat und das Filtrat mit bas. Bleiacetat gefällt. Der letztere Nd. wird nach dem Auswaschen mit bleiessighaltigem W. u. A. durch H_2SO_4 vorsichtig entbleit u. der Rest des Pb durch H_2S entfernt. Der Eindampfungsrückstand des Filtrates wird aus A. durch Ä. gefällt, zur weiteren Reinigung in der 100fachen Menge W. gelöst und nach Zusatz von 5 Tln. Magnesia auf dem Wasserbade bei gelinder Wärme eingedampft. Dem Rückstand entzieht h. A. das Sapotoxin, welches aus der eingeengten Lsg. durch Ä. gefällt wird. — Amorphes, schneeweißes Pulver, an der Luft zerfließlich. F. 172°. Wss. Lsg. dreht nach links. Ll. in W.; Lsg. schäumt noch in einer Verdünnung 1 : 200000; l. in A. und Methylalkohol; swl. in Ä., Chlf., Amylalkohol, Aceton, PAe. u. CS_2. Verhält sich gegen konz. HNO_3, konz. H_2SO_4 auch bei Ggw. von $KMnO_4$ und Bichromat wie Dioscin. H. konz. HCl färbt rubinrot. Verdünnte Säuren (ausgenommen HNO_3, Essigsäure und H_3PO_4) erzeugen beim Kochen flockige Ndd. — Beim Kochen mit Säuren entsteht ein reduzierender Körper und eine Verb., die in W. unl., in Ä. und A. ll. ist. — *Benzoylester.* Farblose, amorphe M., ll. in Ä., Chlf. und Bzl. — Beide Saponinsubstanzen, besonders das Dioscin haben fischtötende Eigenschaften. Auch Tänien sterben in Sapotoxinlsgg. Die hämolytische Wirkung ist beim Dioscin stärker als bei irgend einer anderen Saponinsubstanz, während Sapotoxin nur schwach wirkt. Amöben werden in Sapotoxinlsgg. schnell in eine Detritusmasse verwandelt. Entsprechend seiner Unlöslichkeit in W. ist Dioscin geschmacklos und erzeugt kein Brennen in der Nase und kein Niesen, wirkt auf der Konjunktiva stark reizend. Sapotoxin schmeckt intensiv bitter noch in 1 : 10000. Per os gegeben, hat Dioscin beim Hunde schwache emetische Wirkung. Subkutan beigebracht, verursachen beide Verbb. bei Fröschen lokale Reizung, schwache Lähmung centraler Natur und völlige Unerregbarkeit der Muskeln. Bei Warmblütern ist die Wirkung subkutaner Injektionen nur eine lokale Reizung. Die Giftigkeit intravenöser Injektionen des Sapotoxins geht mit der hämolytischen Wirkung Hand in Hand. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 51. 211 bis 226. 5/5. Kyoto. Pharmak. Inst.) KRÜGER.

Edwin S. Faust, *Fäulnisgift Sepsin.* Bezüglich der äußerst komplizierten Darst. des Sepsins aus faulender Preßhefe muß auf das Original verwiesen werden. Aus 5 kg Hefe erhält man etwa 30 mg Sepsinsulfat. Das freie Sepsin ist in W. all., die Lsg. reagiert alkalisch und wird bei mehrmaligem Eindampfen mit W. pharmakologisch unwirksam. Dasselbe findet statt bei der schwefelsauren Lsg., hierbei entsteht Pentamethylendiaminsulfat. Die Lsg. des Sulfats wird durch HNO_3 nicht rot gefärbt. Sie entfärbt bei Ggw. freier H_2SO_4 Permanganat. — Sulfat, $C_5H_{14}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$. Verfilzte Nadeln; sll. in W., wl. in A., unl. in Ä. — Sepsininjektionen rufen bei Hunden dieselben äußeren Erscheinungen und inneren Veränderungen hervor, wie solche von faulen, giftigen Stoffen: sie bewirken Erbrechen, heftige Darmerscheinungen, bestehend in einfachen, späterhin blutigen Durchfällen mit Hyperämie und Ekchymosierung der Schleimhaut. 20 mg Sepsinsulfat töten einen

mittelgroßen Hund innerhalb 4 Stdn., es tritt rasche Gewöhnung an das Gift bei Hunden ein. Kaninchen sind weniger empfindlich gegen Sepsin, Frösche ungeeignet für die Verss. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 248—69. 5/5. Straßburg i. E. Lab. f. experim. Pharmak.) KRÜGER.

G. Mazzara u. **A. Borgo**, *Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Pyrrol.* IV. Mitteilung. Im Anschluß an die Unterss. von MAZZARA (Gaz. chim. ital. **32**. II. 28. 313. 510; C. **1902**. II. 522. 901; **1903**. I. 587) haben Vff. behufs Darst. des *Trichlorpyrrols* auf Pyrrol etwas überschüssiges Sulfurylchlorid ($3^1/_2$ Mol.) einwirken lassen. Das Trichlorpyrrol ist beständiger als die niedriger halogenierten Pyrrole, aber veränderlicher als das Tetrachlorpyrrol. Der entsprechende beständigere *Methylester des Trichlorpyrrols* ergab bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 bei niederer Temperatur den *Methylester des Monochlormaleïnimids* (Formel II.), so daß dem Trichlorpyrrol die Formel I. zukommt (vgl. CIAMICIAN und SILBER, Gaz. chim. ital. **17**. 262. 269), d. h. 2 Atome Cl finden sich in Nachbarschaft der Imidgruppe. Damit wird auch die Ansicht von CIAMICIAN („Über das Pyrrol und seine Derivate" 1887) bestätigt, daß nicht nur die Radikale der organischen SS., sondern auch die Halogene im Pyrrol vorzugsweise die H-Atome in α-Stellung substituieren.

Experimenteller Teil. *Trichlorpyrrol.* B. neben *Tetrachlorpyrrol* bei 2 bis $2^1/_2$stünd. Einw. von 73 g SO_2Cl_2 auf 10 g Pyrrol in 250 ccm Ä. unter möglichstem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Das am Licht sich rasch bräunende, ölige Trichlorpyrrol wurde in methylalkoh. Lsg. durch CH_3J in *Trichlormethylpyrrol*, $C_4HCl_3 \cdot NCH_3$ (Formel III.), eine farblose beständigere ölige Fl., übergeführt. Dasselbe

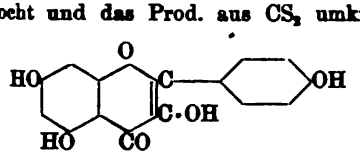
I. II. III. IV.

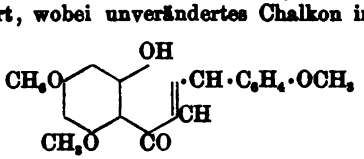
ergab bei der Oxydation nach DE VARDA (Gaz. chim. ital. **18**. 454) durch Fallenlassen auf HNO_3, D. 1,48, unter Kühlung das *Monochlormaleïnmethylimid*, $C_5H_4O_2 \cdot NCl$ (II.), weiße, glänzende Blättchen, F. 79°. Das bei der Darst. des Trichlormethylpyrrols auftretende *Methyltetrachlorpyrrol*, $C_4Cl_4NCH_3$, bildet glänzende, weiße, lange Nadeln, F. 118—119°, wl. in sd. W., l. in w. verd. A. und sd. PAe., l. in konz. H_2SO_4 mit schwacher Rosafärbung. Dasselbe gibt mit rauchender HNO_3 das *Dichlormaleïnmethylimid*, $C_4O_2Cl_2NCH_3$, aus A. weiße, glänzende Blättchen, F. 89°, mit Wasserdämpfen flüchtig. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 253—62. 19/4. 1904. [Dezember 1903.] Parma. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

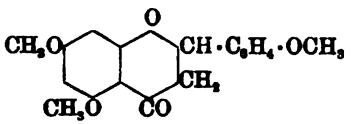
P. Freundler, *Umwandlung der Azokörper mit orthosubstituierter Alkoholgruppe in Indazylderivate.* Wie der Benzolazo-o-benzylalkohol (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1136; C. **1903**. I. 1416), geht auch der *p-Tolualazo-o-benzylalkohol*, rote Nadeln, F. 93°, beim Erhitzen mit Mineralsäuren in ein Indazylderivat, das *p-Tolylindazol*, über. Diese Rk. ist eine allgemeine und tritt jedesmal ein, wenn sich die Azogruppe in o-Stellung zu einer Alkoholgruppe befindet. Während jedoch die beiden erwähnten Azoalkohole in der Kälte und selbst bei 100° in alkal., neutraler u. essigsaurer Lsg. ziemlich beständig sind, geht die *o-Azobenzylalkoholbenzoesäure*, $CH_2OH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, bereits unter dem Einfluß von k. alkoh. Natronlauge und der *o-Azobenzylalkohol*, $CH_2OH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$, sogar spontan in k. alkoh. oder Acetonlsg. in das korrespondierende Indazylderivat über. — Versucht man nämlich den durch Kondensation von o-Nitrosobenzoesäuremethylester mit o-Aminobenzylalkohol in essigsaurer Lsg. entstehenden *o-Azobenzylalkoholbenzoesäuremethylester*, $CH_2OH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$, rote, in allen Lösungs

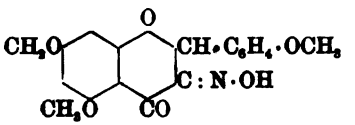
mitteln mit Ausnahme von PAe. ll. Kristallm., in der Kälte durch alkoh. Natronlauge zur freien S. zu verseifen, so erhält man nicht diese, sondern die *o-Indasylbenzoesäure* vom F. 204—205°. Ferner erhält man beim Vers., den durch Reduktion von o-Azoxybenzylalkohol mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge entstehenden o-Hydrazobenzylalkohol in der Kälte durch HgO zum o-Azobenzylalkohol zu oxydieren, an Stelle des letzteren den *Indasyl-o-benzylalkohol*. Dieser A., welcher gewöhnlich in Form eines gelben Harzes vom Kp_{20-25}. gegen 250° ohne Zers. erhalten wird, läßt sich durch Verseifen seines Benzoylderivates, Nadeln, F. 87,5°, in Form von Prismen, F. 56—57°, l. in SS. von mittlerer Konzentration, bildet ein gut kristallisierendes Chlorplatinat, gewinnen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1276—78. [24/5.*].) DÜSTERBEHN.

St. von Kostanecki, V. Lampe u. **J. Tambor**, *Synthese des Kämpferols*. Zur künstlichen Darst. des aus seinem Methyläther, dem Kämpferid, mittels HJ erhältlichen Kämpferols (I.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3723; C. **1902**. I. 46) haben die Vff. das 2'-Oxy-4',6',4-trimethoxychalkon (II.) von KOSTANECKI und TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 792; C. **1904**. I. 1158) in 1,3,4'-Trimethoxyflavanon (IV.) umgewandelt, die Nitrosoverb. (IV.) des letzteren in 1,3,4'-Trimethoxyflavanol (V.) übergeführt und dieses dann mit HJ verseift. — Eine Lsg. von 5 g *2'-Oxy-4',6',4-trimethoxychalkon* (II.) in 250 ccm A. wurde 24 Stunden mit 100 ccm 10%ig. H_2SO_4 gekocht und das Prod. aus CS_2 umkristallisiert, wobei unverändertes Chalkon in

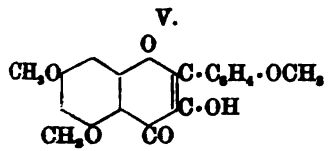
I. 

II. 

III. 

IV. 

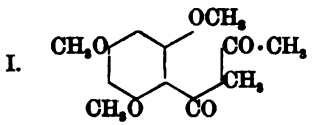
Lsg. blieb. *1,3,4'-Trimethoxyflavanon* (III.), zusammengewachsene Säulen aus A.; F. 125°; Lsg. in alkoh. NaOH gelb; konz. H_2SO_4 färbt die Kriställchen gelb, bezw. erzeugt eine gelbliche Lsg. — Auf Zusatz von Amylnitrit + HCl zur sd. alkoh. Lsg. von III., Lösen des Prod. in NaOH und Fällen mit Essigsäure erhält man reines *Isonitroso-1,3,4-trimethoxyflavanon* (IV.). Blaßgelbe Nadeln aus A.; F. 189 bis 190° unter Zers.; Lsg. in verd. NaOH hellgelb; färbt Co-Beize orangegelb; beim Eintragen in konz. H_2SO_4 färben sich die Kriställchen dunkel u. gehen mit braunroter Farbe in Lsg. — *1,3,4'-Trimethoxyflavanol* (V.) bildet sich beim Kochen einer

V. 

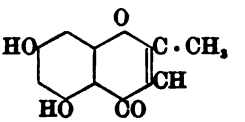
Eg.-Lsg. von IV. mit 10%ig. H_2SO_4. Blaßgelbe Nadelrosetten aus A., die unter Verlust von 1 Mol. Kristallwasser bei 100° hellgelb werden und bei 151—152° schm.; unl. in k. verd. NaOH, beim Erwärmen entsteht ein intensiv gelbes, wl. Na-Salz; färbt Tonerdebeize blaßgelb; konz. H_2SO_4 färbt die Kriställchen orangegelb und liefert eine hellgelbe, stark hellgrün fluorescierende Lsg. — Acetylverb., $(CH_3O)_3C_{15}H_6O_3(O \cdot COCH_3)$. Nadeln aus verd. A.; F. 190—191°. — Durch längeres Erhitzen mit HJ wird der Trimethyläther V. zum *1,3,4'-Trioxyflavanol* (*Kämpferol*) (I.) verseift, das man am besten über die Acetylverb. reinigt. Kristalle aus A.; F. 275°; färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle nicht allzu kräftig, aber doch sehr schön gelb an; die gelben Lsgg. in konz. H_2SO_4 zeigen nach einigem Stehen blaue Fluoreszenz. — Tetraacetylverb., $C_{15}H_6O_3(O \cdot CO \cdot$

$CH_3)_4$. Prismatische Nadeln aus A.; F. 181°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2096 bis 2099. 28/5. [13/5.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

E. Jochum und **St. v. Kostanecki**, *Über das 1,3-Dioxy-β-methylchromon.* Da den Phloroglucinrest enthaltende Flavone sehr häufig als gelbe Farbstoffe in den Pflanzen vorkommen, wurde auch die Synthese einiger Chromonderivate mit dem gleichen Phenolrest in Angriff genommen. — Das β-Methylderivat des von KOSTANECKI und RULJTER DE WILDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 861; C. **1902**. I. 812) beschriebenen 1,3-Dioxychromons erhielten Vff. nach der Methode von BLOCH und KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 471; C. **1900**. I. 671) durch Einw. von HJ auf *2,4,6-Trimethoxyacetylacetophenon* (I.). Dieses β-Diketon bildet sich, wenn



I.



II.

man *Phloracetophenontrimethyläther*, $(CH_3O)_3^{2,4,6}\cdot C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$, u. Essigester mittels Na kondensiert, das innerhalb 24 Stdn. entstehende Na-Salz mit Essigsäure zerlegt, ausäthert, den Ä. mit verd. NaOH durchschüttelt und die alkal. Lsg. ansäuert. Prismen aus verd. A.; F. 94—95°; $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. rot. — Durch 2 bis 3-stünd. Kochen mit starkem HJ, mehrmaliges Umkristallisieren des roten Rohprod. aus A., Acetylieren und Verseifen mit HJ wurde das *1,3-Dioxy-β-methylchromon* (II.) rein erhalten. Glitzernde Täfelchen aus A.; F. 290°; in verd. NaOH mit gelblicher Farbe l. — Diacetylverb., $CH_3\cdot C_9H_2O_2(O\cdot COCH_3)_2$. Nadeln aus Bzl.-Lg. oder verd. A.; F. 149°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2099—2101. 28/5. [13/5.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

R. Fosse, *Eigenschaften des Sauerstoffs des Pyrankerns. Dinaphtopyranreihe.* (Vorläufige Mitteilung.) (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences siehe C. **1901**. I. 894. 945. 1321; II. 429. 593. 1165; **1902**. I. 123. 314. 475. 936. 1296; II. 124. 454. 1214; **1903**. I. 647; **1904**. I. 103.) Nachzutragen ist folgendes: Die Reduktion des *Dinaphtopyrons*, $CO<[C_{10}H_6]_2>O$, zum *Dinaphtopyranol*, $CH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O\cdot OH$, mittels Na-Amalgam ist in sd. Essigätherlsg. auszuführen, wodurch die sekundäre Einw. des gebildeten NaOH auf das entstehende Pyranol vermieden wird. — Das *Bisdinaphtopyryloxyd* bildet wie das Dinaphtopyranol bei der Einw. von Halogenwasserstoffsäuren Dinaphtopyrylsalze:

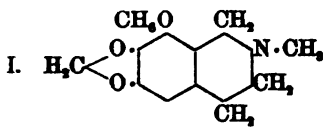
$$[CH<(C_{10}H_6)_2>O]_2O + 2HCl = H_2O + 2CH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O\cdot Cl.$$

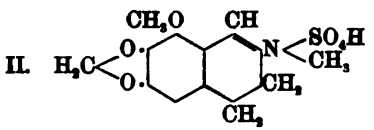
(Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 233—84. Juni.) DÜSTERBEHN.

Felix B. Ahrens und **Richard Gorkow**, *Über Steinkohlenteerbasen* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 795; **29**. 2996; C. **95**. I. 1147; **97**. I. 293). Die durch vielfaches Dest. vorgereinigte Fraktion 160—165° aus Steinkohlenteerbasen wurde mit verd. HCl neutralisiert und zu einer wss. $HgCl_2$-Lsg. (1 : 40) zufließen gelassen; hierbei schied sich ein gelbliches, in reinem W. fast unl., in sehr verd. HCl weit leichter l. Doppelsalz, $C_7H_9N\cdot HCl\cdot 6HgCl_2$ (F. 162—164°), ab, das bei der Dest. mit KOH *α,β'-Dimethylpyridin*, $C_5H_3N(CH_3)_2$, ergab. Lutidinartig riechende Fl.; Kp. 159—160° (korr.); wird von 2%ig. $KMnO_4$ zu *Isocinchomeronsäure*, $C_5H_3N(COOH)_2$-4 (F. 244°; färbt sich mit $FeSO_4$ rot) oxydiert. — Au-Salz, $C_7H_9N\cdot HAuCl_4$. Goldgelbe Kristalle aus W. — Pt-Salz, $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ziegelrote, prä-

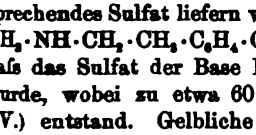
matische Kristalle; F. 192—194°. — Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln aus W.; F. 156—157°. — *α,β'-Dimethylpiperidin*, $C_5H_9N(CH_3)_2$, wurde aus der Pyridinbase durch Reduktion mit Na + A. gewonnen und über das Nitrosamin (rotgelbes Öl) gereinigt; riecht piperidinartig und siedet bei 138—140° (korr.). — Chlorhydrat, $C_7H_{15}N \cdot HCl$. Nadeln aus wasserfreiem A. + Ä.; F. 194—195°. — Bromhydrat, $C_7H_{15}N \cdot HBr$. Nadeln; F. 148—149°. — Jodhydrat, $C_7H_{15}N \cdot HJ$. Nadeln; F. 167 bis 168°. — Pt-Salz, $(C_7H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Prismatische Kristalle; F. 210°. — Au-Salz, $C_7H_{15}N \cdot HAuCl_4$. Öl, das bald erstarrt und dann unscharf bei etwa 80° schm. — Aus der Fraktion 165—170° der Teerbasen wurde durch fraktioniertes Fällen mit $HgCl_2$ und Umkristallisieren bei verschiedenen Temperaturen schliefslich ein in Nadeln vom F. 172—173° kristallisierendes Doppelsalz erhalten, das beim Destillieren mit KOH reines *β,β'-Dimethylpyridin*, $C_5H_3N(CH_3)_2$, lieferte. Die von DÜRKOPF u. GÖTTSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1113) bereits durch Abspaltung von CO_2 aus ihrer α-Carbonsäure dargestellte Base besitzt einen an Pferdeharn erinnernden Geruch und siedet bei 171° (korr.). — Pt-Salz, $(C_7H_9N)_2H_2PtCl_6$. Gezackte Spiefse und quadratische Tafeln aus W.; F. 254—255°. — Au-Salz, $C_7H_9N \cdot HAuCl_4$. F. 146—147°. — Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_3O_7N_3$. F. 228—230°. — Die Oxydation mit 3%ig. $KMnO_4$ führte zur bei 314—315° schm. *Pyridin-β,β'-dicarbonsäure*. — *Salze des α,γ-Dimethylpyridins*. Chlorhydrat, $C_7H_9N \cdot HCl$. Hygroskopisch; schm. bei 195—197°. — Bromhydrat, $C_7H_9N \cdot HBr$. F. 189—190°. — Au-Salz, Nadeln aus A.; F. 75°. — Durch elektrolytische Reduktion des *N-Nitroso-α,γ-dimethylpiperidins* in 50%iger H_2SO_4 bildete sich *α,γ-Dimethylpiperidylhydrazin*, $(CH_3)_2C_5H_9N \cdot NH_2$; scharf riechende Fl.; Kp. 170—175°; erzeugt mit HCl-Dämpfen dicke Nebel. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2062—66. 28/5. [16/5.] Breslau. Landwirtschaftl. technolog. Inst. d. Univ.) STELZNER.

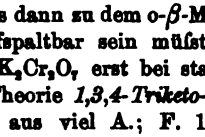
Martin Freund und **Heinrich Beck**, *Über das Verhalten des N-Methyltetrahydroisochinolins gegen Chromsäure*. Da Hydrocotarnin (I.) nach BECKETT u. WRIGHT

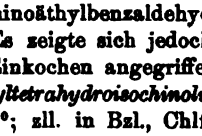




(J. Chem. Soc. London **28**. 577) in schwefelsaurer Lsg. von CrO_3 zu saurem Cotarninsulfat (II.) oxydiert wird und sich das analog konstituierte Hydrohydrastinin nach FREUND u. WILL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2403) ganz ähnlich verhält, erwarteten die Vff., dafs das *N-Methyltetrahydroisochinolin* (III.) bei der gleichen Rk. ein entsprechendes Sulfat liefern würde, das dann zu dem o-β-Methylaminoäthylbenzaldehyd, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, aufspaltbar sein müfste. — Es zeigte sich jedoch, dafs das Sulfat der Base III. von $K_2Cr_2O_7$ erst bei starkem Einkochen angegriffen wurde, wobei zu etwa 60% der Theorie *1,3,4-Triketo-N-methyltetrahydroisochinolin* (IV.) entstand. Gelbliche Nadeln aus viel A.; F. 186—187°; zll. in Bzl., Chlf.,







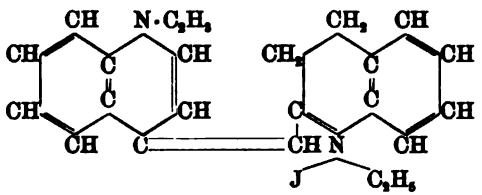
kaum l. in W.; wird von Ätzalkalien in der Kälte, von Soda und NH_3 in der Wärme unter Spaltung gel., von verd. Säuren dagegen nicht angegriffen. — *4-Oxim*, $C_{10}H_8O_2N_2$. Kristalle aus A.; F. 207—208°. — Von $KMnO_4$ wird die alkal. Lsg. der Verb. IV. zu *Phtalsäuremethylimid* (V.) oxydiert, das auch durch Neutralisieren

von Phtalsäure mit Methylaminlsg., Eindampfen und Schmelzen des Rückstandes gewonnen werden konnte. In W. swl. Kristalle aus A.; F. 133—134°. — Als 1 g Triketo-N-methyltetrahydroisochinolin mit 10—15 ccm 50%ig. KOH bis zum Aufhören der Methylaminentw. gekocht wurde, fällte verd. H_2SO_4 aus der in W. gel. Schmelze eine *Säure* $C_{15}H_{12}O_7$ noch unbekannter Konstitution. Kristallinisches Pulver aus viel W.; F. 199°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1942—46. 28/5. [22/4.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. des Physikal. Vereins.) STELZNER.

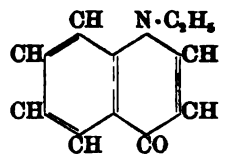
A. Miethe u. **G. Book**, *Über die Konstitution der Cyaninfarbstoffe.* Die Konstitution der lange bekannten *Cyaninfarbstoffe* war bisher unaufgeklärt; die Farbstoffe haben in letzter Zeit wegen ihrer Bedeutung für die Photochemie und die Photographie in natürlichen Farben ein erhöhtes Interesse gewonnen. Das aus Chinolinäthyljodid und Chinaldinäthyljodid entstehende *Diäthylisocyanin* (vergl. SPALTEHOLZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1851; HOOGEWERFF u. VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas **3**. 346), von den Vff. kurz als „*Äthylrot*" bezeichnet, hat ebenso wie seine Homologen die Eigenschaft, Bromsilbergelatine für das Spektrum innerhalb des Bereichs der violetten bis orangeroten Strahlen (350—650) empfindlich zu machen.

Nach den Verss. der Vff. verläuft die B. des Äthylrots am besten, wenn man zur sd. alkoh. Lsg. von 2 Mol. Chinolinäthyljodid und 1 Mol. Chinaldinäthyljodid 2 Mol. KOH in Normallsg. tropfen läßt. Der Farbstoff bildet grüne Oktaeder, die eine Streifung der Seitenflächen zeigen. Die empirische Formel ist $C_{22}H_{25}N_2J$, und zwar enthalten die aus A. erhaltenen Kristalle entgegen den Angaben der früheren Autoren kein Kristallw. Die Konstitution des Äthylrots ist nach den Vff. durch Formel I. auszudrücken. Die B. des Farbstoffs ist danach so zu denken, daß aus Chinolinäthyljodid u. KOH zuerst die Base $C_9H_7N(C_2H_5)(OH)$ gebildet wird, welche sich in N-Äthyl-γ-chinolon (Formel II.) umwandelt. Der hierbei freiwerdende Wasserstoff reduziert das Chinaldinäthyljodid zur Dihydroverb. (III.), u. das Äthylrot selbst entsteht durch Austritt von W. aus N-Äthyl-γ-chinolon u. Dihydrochinaldinjodäthylat.

I.

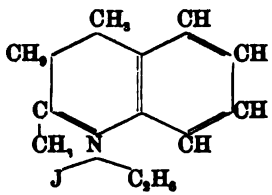


II.



Die Formel I. erklärt auch die von den Vff. festgestellte Tatsache, daß aus Chinolinäthyljodid allein kein Cyaninfarbstoff, wohl aber aus Chinaldinäthyljodid allein ein solcher hergestellt werden kann. Bei der Einw. von Jod auf Cyaninfarbstoffe bilden sich nach HOOGEWERF und VAN DORP Dijoddadditionsprodd. Die Vff. haben nun das *Äthylrotdijodid*, $C_{22}H_{25}N_2J_3$ (braune Nadeln oder derbe olivgrüne Kristalle aus A. + Aceton, sll. in Aceton mit roter Farbe, swl. in A., W.), mit dem Chinolinperjodid (aus Chinolinjodhydrat und Jodjodkalium) verglichen u. gefunden, daß letzteres einen ausgeprägten Perjodidcharakter besitzt, ersteres sich aber durchaus nicht so verhält; so wird das Äthylrotdijodid auf Zusatz von verd. HCl analog dem Äthylrot selbst entfärbt, scheidet aber kein Jod ab, wie von einem Perjodid zu erwarten wäre.

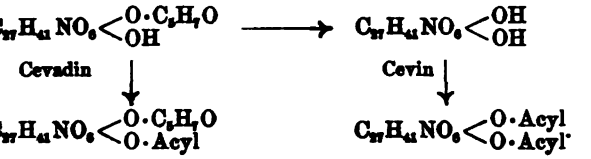
III.



Das Dijodid enthält offenbar die beiden Jodatome an die Kohlenstoffdoppelbindung gelagert. — Das *Nitrat der Diäthylisocyaninbase*, $C_{29}H_{35}N_3(NO_3)$, aus Äthylrot und $AgNO_3$ erhältlich, bildet dunkelgrüne, zugespitzte, ll. Prismen. Es ist ein praktisch wertvoller Sensibilisator u. hat gegenüber dem Jodid den Vorteil, die Bromsilbergelatineplatte viel weniger zu verschleiern.

Der durch Einw. von 2 Mol. KOH auf 3 Mol. Chinaldinäthyljodid entstehende *Cyaninfarbstoff*, $C_{24}H_{27}N_2J$, unterscheidet sich in seinem spektralen und photochemischen Verhalten erheblich von dem Chinolinchinaldinfarbstoff. Während die letztere Substanz im Spektrum in alkoh. Lsg. bei passender Verdünnung zwei deutliche Absorptionsstreifen ergibt, von denen der stärkere bei 558, der schwächere bei 517 liegt, ist der letztere Streifen bei dem Derivat aus reinem Chinaldinäthyljodid viel schwächer und verwaschener. Sensibilisiert man Bromsilberplatten mit dem Körper $C_{29}H_{35}N_3J$ u. dem Körper $C_{24}H_{27}N_2J$, so ergibt sich eine vollkommen verschiedene Sensibilisierung. Unter Anwendung eines Gitterspektrographen und Auerlicht gibt der erstere Körper ein fast geschlossenes Sensibilisierungsband mit undeutlichen, etwa gleichhohen Maximis bei 460, 540, 586, der zweite das Maximum bei 540 kaum sichtbar ausgebildet, das Sensibilisierungsband ist überhaupt viel schwächer, und bei 510 liegt eine tiefe Einsattelung. Der Körper $C_{24}H_{27}N_2J$ ist als Sensibilisator daher minderwertig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2008—22. 28/5. [27/4.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Martin Freund, *Zur Kenntnis des Cevadins*. In der Hoffnung, auf diesem Wege ein für Abbauversuche besser als die Basen selbst geeignetes Material zu gewinnen, hat Vf. einige Acylderivate des Cevadins (Veratrins) und Cevins dargestellt. — Da Cevadin nur eine, Cevin dagegen zwei Acylgruppen aufnimmt, ergeben sich folgende Beziehungen:



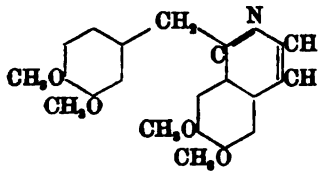
Das Cevin reagiert mit H_2O_2 leicht unter B. des Cevinoxyds, das zu den von WOLFFENSTEIN und BAMBERGER näher untersuchten Aminooxyden $R_3N:O$ gehört, gut kristallisiert, mit SO_2 das Cevin zurückliefert und zur Charakterisierung dieses Alkaloids recht geeignet ist. — Da Cevin eine tertiäre Base ist und keine *N*-Methylgruppe enthält (FREUND, SCHWARZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 800; C. **99**. I. 1081), so deutet die Entstehung des N-Oxyds darauf hin, daſs das N-Atom im Cevin (und auch im Cevadin) einem Doppelringsystem angehört, wie man dies z. B. auch beim Hydroberberin annimmt. — Als 10 g alkoholhaltiges *Cevadin* mit 7 g Benzoesäureanhydrid 3 Stdn. auf 105—107° erhitzt wurden, entstand eine zähfl., durchsichtige M.; aus der äth. Lsg. derselben schied sich benzoesaures Benzoylcevadin kristallinisch ab. Nadeln der Zus. $C_{39}H_{53}O_{10}N\cdot C_7H_6O_2 + H_2O$ aus verd. A. + Ä.; F. 150—155°; ll. in A., Bzl., Aceton; wl. in Ä.; swl. in W. — Lieferte, in A. mit NH_3 zerlegt, *Benzoylcevadin*, $C_{32}H_{49}O_9N(COC_6H_5)$; Nädelchen (u. Mk. dreiseitige Prismen); F. 257°; löst sich in h. Acetanhydrid, ohne sich zu acetylieren; spaltet beim Verseifen mit alkoh. KOH je 1 Mol. Benzoesäure und Tiglinsäure ab. — Chlorhydrat, $C_{39}H_{53}O_{10}N\cdot HCl + H_2O$. Nädelchen, die bei 130° noch nicht wasserfrei werden. — Jodhydrat, $C_{39}H_{53}O_{10}N\cdot HJ$. Gelbliche Nadeln aus h. A. + W.; F. 220 bis 222°. — Nitrat, $C_{39}H_{53}O_{10}N\cdot HNO_3$. Nädelchen aus A. + W.; F. 194—195°. —

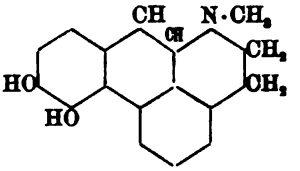
Bei 5 Min. langem Kochen mit 2 Tln. Acetanhydrid geht alkoholhaltiges Cevadin in *Acetylcevadin*, $C_{32}H_{49}O_9N(COCH_3)$, über; körnige M., die bei 182° in ein zähfl. Prod. verwandelt ist, dann wieder erstarrt und bei 234° zu einer gelblichen Fl. schm. — Chlorhydrat, $C_{34}H_{51}O_{10}N \cdot HCl$. Spröde, in W. sll. M. — Als 5 g wasserfreies *Cevin* mit 10 g Benzoesäureanhydrid 4½ Stdn. auf 105—107° erhitzt wurden, bildete sich benzoesaures Dibenzoylcevin, $C_{41}H_{51}O_{10}N \cdot C_7H_6O_2$. Mkr., anscheinend vierseitige Säulen aus Ä.; F. 193—195°; ll. in Alkoholen; l. in Ä., Aceton; wl. in W., Essigester. — Ergab beim Zufügen von NH_3 zu seiner Lsg. in A. + etwas Eg. das freie *Dibenzoylcevin*, $C_{27}H_{41}O_6N(O \cdot COC_6H_5)_2$; langgestreckte Tafeln; F. 195—196°. — Chlorhydrat, $C_{41}H_{51}O_{10}N \cdot HCl + H_2O$. Säulenförmige Täfelchen aus W. + etwas A.; sintert bei 223°, schm. bei 227°. — Nitrat. Stäbchenartige Tafeln aus verd. A.; F. 262°. — Acetat. Glasartige M.; F. 170°; ll. in W. — *Diacetylcevin*, $C_{27}H_{41}O_6N(O \cdot COCH_3)_2$, ist durch 8 Min. langes Kochen von 5 g Alkaloid mit 10 g Acetanhydrid erhältlich; kristallinische M.; F. 190°. — *Cevinoxyd*, $C_{27}H_{43}O_9N$, entsteht bei 20 Min. langem Erwärmen von 10 g Cevin mit 20 g 30%ig. H_2O_2. Ausbeute 8½ g. Stäbchen aus A. + W.; F. 275—278°; ll. in A., wl. in W.; l. in k. NaOH und HCl; wird die salzsaure Lsg. mit NH_3 übersättigt, so fällt die Base erst beim Erwärmen wieder aus. — Chlorhydrat, $C_{27}H_{43}O_9N \cdot HCl$. Gelblichweiße, amorphe M.; zers. sich bei 208—210°; sll. in W., A. — Au-Salz, $C_{27}H_{43}O_9N \cdot HAuCl_4$. Amorph; F. 185° unter Zers. — Mit SO_2 vereinigt sich Cevinoxyd zu einer festen, weißen Verb. der Formel $C_{27}H_{43}O_9N<\begin{matrix}O\\SO_2\end{matrix}$, die in W. u. A. sll. ist, sich bei 200—210° zers. u. von $BaCl_2$-Lsg. in Cevin und H_2SO_4 zerlegt wird, welch' letztere als Ba-Salz ausfällt.

Über die *physiologischen Eigenschaften des Cevadins (Veratrins) und Cevins, sowie ihrer Acylderivate* teilt Prof. **Heintz** (Erlangen) folgendes mit: Veratrin wirkt heftig sensibel, jedoch verhältnismäßig wenig entzündlich reizend. Bringt man eine 1%ige Lsg. in das Auge, so tritt keine Verätzung ein, doch empfindet das Versuchstier sehr heftige Schmerzen; der sensiblen Reizung folgt — unter deutlicher Pupillenverengerung — lange anhaltende Unempfindlichkeit. — Das in W. gut l. Acetylcevadinchlorhydrat wirkt in verd. Lsg. viel weniger sensibel, in konz. Lsg. dagegen entzündlich reizend; die Pupille verengert es nicht, dagegen verätzt es, in Substanz angewendet, die Cornea und Conjunctiva und macht das Auge völlig unempfindlich. — Ähnlich verhält sich Benzoylcevadinchlorhydrat, während Dibenzoylcevinacetat stark entzündlich reizend und anästhetisierend wirkt, ohne die Pupille zu verengern. — Auf einzellige tierische Organismen wirken 1%ige Lsgg. der 4 in Rede stehenden Verbb. schädigend; die Entwicklung von Bakterien hemmen sie dagegen nicht. — Besonders charakteristisch ist die Wirkung des Veratrins auf den Frosch: Es verändert die Muskelzuckung in der Art, daß der Muskel sich zwar rasch und kräftig verkürzt, dann aber eine Zeitlang kontrahiert bleibt und nur ganz allmählich wieder erschlafft. — Eine ähnliche typische „Veratrinmuskelkurve" erzeugen Acetyl- und Benzoylcevadin, nicht aber Dibenzoylcevin; bei direkter Einw bringt jedoch auch letzteres gleich den 3 anderen Verbb. den Muskel zum Ab sterben. — Bei genügend lange dauernder Vergiftung rufen Cevadin und dessen Acylderivate, nicht aber Dibenzoylcevin, curareartige Lähmungen hervor. — Während vom Veratrin bereits $^1/_{20}$ mg für den Frosch tödlich wirkt, sind von dem Acetyl derivat 1 mg, von der Benzoylverb. mehr als 10 mg und vom Dibenzoylcevin 20 m für den gleichen Zweck erforderlich. — Auch für Warmblüter ist Veratrin weitau die giftigste der 4 untersuchten Substanzen. 1 mg ruft beim Kaninchen heftig Reizerscheinungen, dann Erbrechen, Atemverlangsamung, kurze Streckkrämpfe Kollaps, Cyanose und Pulsarythmie hervor, und schließlich tritt der Tod ein, wob die Atmung vor dem Herzschlage sistiert. Meerschweinchen werden von $^1/_2$ m

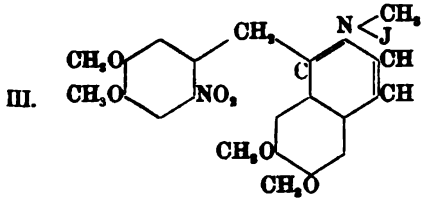
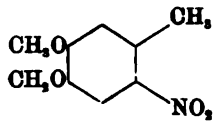
des Alkaloids in ½ Stde. getötet. Acetyl- und Benzoylcevadin sind viel weniger giftig; erst 0,05 g, subkutan eingeführt, töten ein Kaninchen. — Falls nicht im Dionin, Codeïn und Heroin zuverlässigere und ungefährlichere Mittel bereits bekannt wären, könnte man daran denken, diese Acylderivate wegen ihrer Wirkung auf die Atmung, z. B. bei Pneumonie, therapeutisch zu verwenden. — Dibenzoylcevinacetat läßt beim Warmblüter keine Veratrinwirkung erkennen; 0,1 g erzeugten beim Kaninchen nur gelinde Betäubung, wirkten sonst aber nicht toxisch. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1946—57. 28/5. [22/4.] Frankfurt a. M. Chem. Lab. des Physikal. Vereins.) STELZNER.

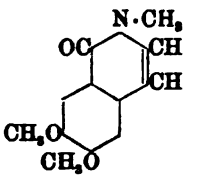
R. Pschorr, *Überführung des Papaverins in eine vom Phenanthren sich ableitende Isochinolinbase.* (Mitbearbeitet von **M. Stählin** u. **M. Silberbach**.) Zwischen dem Papaverin und dem Apomorphin bestehen, wie aus den Formeln I. und II.

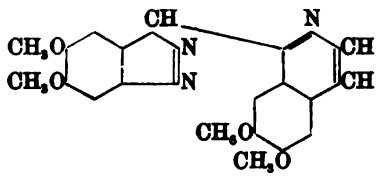
I. 

II. 

(PSCHORR, JÄCKEL und FECHT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4377; C. **1903**. I. 337) ersichtlich ist, recht nahe konstitutionelle Beziehungen, und es erschien deshalb möglich, von Derivaten der ersteren Base zu solchen der letzteren auf dem gleichen Wege zu gelangen, auf welchem PSCHORR die o-Aminostilbene über ihre Diazoverbb. in Phenanthrenderivate überführte. Als Ausgangsmaterial war hierzu ein o-Nitro-, bezw. o-Aminopapaverin erforderlich. Das gewünschte Nitroderivat ist nun in der von HESSE (LIEBIGs Ann., Suppl. VIII. 292) beschriebenen Verb. bereits bekannt, denn die Oxydation des Jodmethylats (III.) dieser Verb. ergab **symmetrische** Nitroveratrumsäure, $C_6H_2(NO_2)^6(OCH_3)_2^{3,4}(COOH)^1$, während die Spaltung mit Alkali 6-Nitro-3,4-dimethoxytoluol (IV.) u. 6,7-Dimethoxy-N-methylisochinolon (V.) lieferte:

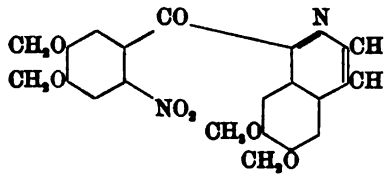
III.  → (IV.)  +

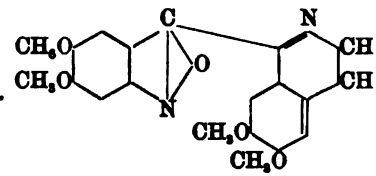
(V.) 

VI. 

Das Nitropapaverin war leicht zum Aminoderivat zu reduzieren; es gelang aber nicht, mittels der Diazoverb. die B. des Phenanthrenringes zu erreichen, da diese Diazoverb. unter Wasserverlust rasch in das Anhydroprod. (VI.) überging, aus welchem der Diazostickstoff nicht zu entfernen war. — Als das Diazopapaverinjodmethylat der gleichen Rk. unterworfen wurde, tauschte es das Halogen gegen Hydroxyl aus u. ergab ein wasserl. gelbes Prod., das nicht näher untersucht wurde, da DECKER und KLAUSER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 520; C. **1904**. I. 817) erst vor kurzem über ähnliche Derivate der Papaveriniumbasen berichtet haben. — Um

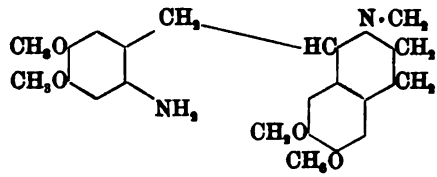
einer intramolekularen Anhydrisierung des Papaverinderivats vorzubeugen, ersetzte Vf. die störende Methylengruppe durch Carbonyl: Er stellte durch Nitrieren von Papaveraldin oder Oxydieren von o-Nitropapaverin das o-Nitropapaveraldin (VII.) dar u. reduzierte letzteres. Hierbei erhielt er in saurer Lsg. eine Verb. $C_{20}H_{18}O_5N_2$, die weder die Rkk. eines Ketons, noch die eines primären Amins zeigt und wahrscheinlich Formel VIII. besitzt; sie dürfte in analoger Weise zu Stande kommen,

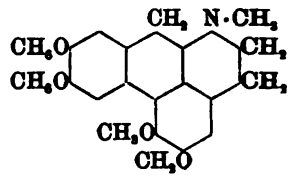
VII. 

VIII. 

wie nach BAMBERGER und ELGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1611; C. **1903**. II. 35) aus o-Nitroacetophenon Methylanthranil entsteht:

Von Schwefelammonium wird das Nitropapaveraldin in normaler Weise zu o-Aminopapaveraldin reduziert. Diese Base ist diazotierbar; das Verkochen der Diazolsg. lieferte jedoch ein zwar kristallisiertes, aber fast schwarzes Prod., das nicht zu reinigen war. — Die B. eines Phenanthrenabkömmlings liefs sich erst erreichen, als Nitropapaverinchlormethylat mit Sn + HCl zum o-Aminotetrahydro-N-methylpapaverin (IX.) reduziert u. die Diazoverb. dieser Base mit Kupferpulver behandelt wurde. Hierbei entstand — allerdings bisher nur in geringer Menge — das amorphe Phenanthreno-*N*-methyltetrahydropapaverin (X.),

IX. 

X. 

das durch ein gut kristallisierendes Jodmethylat charakterisiert werden konnte. — Die *Darst. von Chlormethylaten* durch Schütteln der Jodide mit AgCl ist umständlich und wird deshalb besser (vgl. ULLMANN u. NAEF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2473; C. **1900**. II. 912) dadurch umgangen, dafs man die Additionsprodd. aus den (tertiären) Basen u. Dimethylsulfat mit der konz. wss. Lsg. eines Chlorids, z. B. KCl, behandelt, wobei die Ausbeuten fast quantitativ sind.

o-Nitropapaverin, $C_{20}H_{20}O_6N_2$, erhält man in nahezu theoretischer Menge, wenn man 50 g Papaverin allmählich in 375 ccm konz. HNO_3 bei 0 bis —5° einträgt, die Lsg. in Eiswasser eingiefst und das kristallinisch ausfallende Nitrat mit NH_3 erwärmt. Nadeln aus 3 Tln. Chlf. + Ä. oder aus Essigester; F. 186—187° (korr.); l. in 100—110 Tln. sd. A., 40 Tln. Essigester, 3 Tln. Chlf. oder 10 Tln. Xylol; färbt sich am Licht rasch gelb. — *Jodmethylat* (III.), bereitet durch 4-stdg. Erhitzen von 10 g Nitroverb. mit 30 ccm Chlf. u. 4 ccm CH_3J auf 100°; derbe Prismen aus 100 Tln. h. W.; schm. bei 225°, zers. sich bei ca. 235°. — *Brommethylat*, $C_{21}H_{23}O_6N_2Br$. Hellgelbe Prismen aus A.; färbt sich bei 210° dunkel, schm. bei 227° unter Zers. — Das *Methylsulfatmethylat*, $C_{20}H_{20}O_6N_2(CH_3)(SO_4CH_3)$, wurde in quantitativer Menge durch 12-stdg. Stehenlassen einer Lsg. von 10 g Nitropapaverin in 40 ccm Chlf. + 10 ccm Dimethylsulfat und Fällen der Mutterlaugen mit Ä. gewonnen. Hellgelbe Prismen aus W.; F. 238° unter Zers. — Als eine h. Lsg. von

10 g dieses Salzes in 40 ccm W. mit 30 ccm kalt gesättigter KCl-Lsg. vermischt wurde, schied sich beim Erkalten fast der theoretische Betrag des *Chlormethylats*, $C_{21}H_{29}O_6N_2Cl$, ab. Hellgelbe Prismen aus A.; F. 212° (korr.). — Von h. wss. $KMnO_4$-Lsg. wurde das Jodmethylat innerhalb 36 Stdn. zu *6-Nitroveratrumsäure* (F. 188—191°) oxydiert. — Beim Erwärmen mit KOH färbte sich die verd. wss. Lsg. der Verb. III. intensiv blau, dann rasch grün und schließlich gelb. Nach 5 Min. langem Kochen hatte sich das *6-Nitrohomoveratrol* (*6-Nitro-3,4-dimethoxytoluol;* IV.) als Kristallbrei zu 80% der Theorie abgeschieden; Nadeln aus A.; F. 118° (korr.). — Das konz., alkal. Filtrat lieferte mit HCl das Chlorhydrat (Nadeln aus W. + konz. HCl; F. 186—187°) des *6,7-Dimethoxy-N-methylisochinolons* (V.). Derbe Prismen aus wenig Bzl.; sintert bei 102°, schm. bei 107°. — Das Nitropapaverin reduziert man am besten mit $SnCl_2$ + konz. HCl in A.; die Ausbeute an *o-Aminopapaverin*, $C_{20}H_{22}O_4N_2$, erreicht dann 75% der theoretischen. Verfilzte Nadeln aus A. mit 1 Mol. C_2H_6O, die bei 105° sintern u. bei 116° schm.; die bei 200° alkoholfrei gewordene Substanz erweicht bei 130° und schm. bei 143° (korr.). — Durch 1/2-stdg. Erwärmen mit 5 Tln. Acetanhydrid geht sie in *o-Acetaminopapaverin*, $C_{22}H_{24}O_5N_2$, über. Kristallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6; schm. bei 125°, bezw. benzolfrei bei 162° (korr.). — Die Lsg. der Aminoverb. in w. H_2SO_4 liefert auf Zusatz von Nitrit langsam in der Kälte, rasch bei Zimmertemperatur 80% der Theorie an *Diazopapaverin* (VI.) als gelbe, gallertartige M. Tafeln aus A.; F. 281° (korr.); swl., z. B. in 180 Tln. sd. A.; die unter 0° abgekühlte Diazolsg. färbt sich mit Kupferpulver unter N-Entw. rot, und NH_3 fällt dann ein kirschrotes, amorphes Prod., das sich nicht reinigen läßt. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{25}O_4N_2J$. Citronengelbe Nadeln (mit 1 Mol. H_2O aus 15 Tln. W.; sintert, zuvor getrocknet, bei 185° und schm. unter Zers. gegen 198° (korr.). — *Methylsulfatmethylat*, $C_{20}H_{19}O_4N_2(CH_3)\cdot(SO_4CH_3)$. Hellgelbe Nadelsterne aus A.; F. 168—169° (korr.). — Die wss. Lsg. des Jodmethylats scheidet auf Zusatz von KOH eine *Verb.* $C_{21}H_{23}O_5N$ zu ca. 75% der Theorie ab. Orangegelbe Blättchen aus W.; F. 170° (korr.).

Zur Darst. von *Papaveraldin*, $C_{20}H_{19}O_5N$ (GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie 6. 956; 7. 485), trägt man innerhalb 1/2 Stde. 5 g $Na_2Cr_2O_7$ in eine Lsg. von 3,4 g Papaverin in 10 ccm Eg. ein; das aus Bzl. durch PAe. gefällte Prod. schm. bei 210°. — Die Umwandlung in *o-Nitropapaveraldin* (VII.) gelingt durch Erwärmen mit HNO_3 der D. 1,4 u. Zerlegen des durch W. fällbaren Nitrats mit NH_3. Gelbliche Fäden aus A., Prismen aus Eg.; F. 196—200° (korr.); entsteht auch, wenn man eine Lsg. von 12 g Nitropapaverin in 60 ccm Eg. mit 20 g $Na_2Cr_2O_7$ vorsichtig zum Sieden erhitzt und dann noch 1/2 Stde. kocht. — Die Reduktion des Nitropapaveraldins mit $SnCl_2$ + HCl in A. ergab 40% der Theorie an *Anthranilopapaverin* (VIII.); gelbliche Nadeln aus A., Prismen aus Bzl.; sintert bei 235°, schm. bei 244—245° (korr.); ll. in Chlf., sl. in Bzl.; swl. in W. (1 : 1000), Aceton, Essigester; unl. in W., Ä. — Beim Vers., das Anthranilopapaverin in H_2SO_4 zu diazotieren, bildete sich die *Sulfosäure*, $C_{20}H_{18}O_8N_2S$; Nadeln aus Methylalkohol; F. 233°. — Das bei obiger Reduktion nur als Nebenprod. auftretende *o-Aminopapaveraldin*, $C_{20}H_{20}O_5N_2$, gewinnt man weit leichter durch Einleiten von H_2S in ein sd. Gemisch von 10 g Nitroverb., 700 ccm A. und 80 ccm konz. NH_3; die gelbe Fl. färbt sich hierbei dunkel, nach 1/2 Stde. olivgrün und wird nach 10-stdg. Dauer der Rk. auf 150 ccm eingeengt. Ausbeute 80% der Theorie. Hellgelb, beiderseitig zugespitzte Stäbchen aus 10—12 Tln. h. A.; F. 171—172° (korr.); ll., außer in h. W.; bildet 2 Reihen in W. ll. Salze; mit sehr verd. SS. liefert die Base eine intensiv rote, mit konz. SS. eine gelbgrüne Lsg., die sich auf Wasserzusatz rot färbt. — *Diazopapaveraldinsulfat*, $C_{20}H_{19}O_9N_3S$. Orangegelbe, mkr. Nadeln aus W. von 60°, die sich bei 120° dunkel färben und bei 225° (korr.) zu einer dunkelgrünen Fl. schm. Oberhalb 60° entwickelt die schwefelsaure Lsg. lebhaft Gas u. scheidet dann ver-

filzte, schwarze Nadeln ab, die aus sehr verd. H_2SO_4 umzukristallisieren, aber nicht weiter zu reinigen waren. — Löst man 10 g Nitropapaverinchlormethylat in 200 ccm konz. HCl u. fügt unter Erwärmen allmählich 40 g Zinn hinzu, so scheidet die stark schäumende Fl. einen gelben Nd. ab, der später wieder in Lsg. geht; trägt man in die nunmehr klare, grüne Fl. nochmals 10 g Sn ein, so fällt das Sn-Doppelsalz des Aminopapaverinchlormethylats (vgl. weiter unten) aus, u. erst nach weiterem 2-stdg. Erhitzen ist die Reduktion zum *N-Methyltetrahydroaminopapaverin* (IX.) erreicht, dessen Sn-Doppelsalz sich bei 12—24-stdg. Stehen der Lsg. in vierseitigen Täfelchen absetzt. Die wss. Lsg. dieses Salzes wurde mit H_2S vom Sn befreit, der H_2S durch Lufteinleiten vertrieben, die Fl. mit etwas Na-Sulfit versetzt und mit konz. K_2CO_3-Lsg. gefällt. Nur so gewinnt man die bereits annähernd reine Aminobase zu ca. 75% der Theorie. Nadelsternchen aus Essigester oder 10—12 Tln. Methylalkohol; F. 145° (korr.); sll. in Chlf., swl. in Ä., Lg., kaum l. in W.; das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat sind in W. sll.; $FeCl_3$ färbt die schwach sauren Lsgg. intensiv blau; ammoniakal. Ag-Lsg. wird schon in der Kälte reduziert. — Da PICTET und ATHANESCU (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2346; C. **1900**. II. 913) aus Papaverinchlormethylat das (*d-* + *l-*)Laudanosin erhielten, kann die Base IX. auch als (*d-* + *l-*)*Aminolaudanosin* bezeichnet werden. — *Aminopapaverinchlormethylat*, $C_{21}H_{25}O_4N_2Cl$. Gelbliche Nadeln aus wenig W.; F. 147°; gibt mit NaOH eine halogenfreie ätherl. Verb. — Chlorhydrat, $C_{21}H_{25}O_4N_2Cl \cdot HCl$. Tafeln aus verd. HCl; F. 200° (korr.). — Die dunkelolivgrüne Lsg. der diazotierten Base X. entwickelt mit Kupferpulver lebhaft Stickstoff; das dunkelrote, mittels Chlf. von einem beigemengten Farbstoff befreite Filtrat lieferte mit Alkalien das *Phenanthreno-N-methyltetrahydropapaverin* (X.) als zähen, rotbraunen Sirup. — Die konz. alkoh. Lsg. dieses Prod. wurde mit CH_3J versetzt und freiwillig verdunsten gelassen. Der Rückstand gab dann an warmes Aceton sehr kleine Mengen des kristallisierbaren *Jodmethylats*, $C_{22}H_{28}O_4NJ$, ab. Gelbliche Prismen aus A.; F. 215° (korr.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1926—42. 28/5. [14/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Fritz Netolitzky, *Untersuchungen über den giftigen Bestandteil des Alpensalamanders, Salamandra atra Laur.* Zur Darst. des Alkaloids wurden die mit einer Fleischhackmaschine zerkleinerten Tiere gemeinsam mit dem von ihnen ausgeschiedenen schleimigen Sekrete nach Hinzufügen von etwas Weinsäure oder Essigsäure mit A. von steigender Konzentration 3—4 mal extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Bleiessig behandelt, die Filtrate entbleit u. zur Vertreibung des A. auf dem Wasserbade bei saurer Rk. eingeengt. Zusatz von KOH fällt die Base in gelben öligen Tropfen, die von Ä. aufgenommen werden. — Die freie Base, welche *Samandatrin* genannt wird, stellt einen gelb gefärbten, klaren Sirup dar. Swl. in k. W. und A., ll. in Ä. und Chlf., sll. in h. Amylalkohol. Durch seine Löslichkeit in Ä. unterscheidet sich die Verb. vom *Samandarin* und *Samandaridin*, den Alkaloiden des Feuersalamanders, Salamandra maculosa Laurenti. Die Lsgg. des Samandatrins reagieren alkalisch, werden durch Alkaloidreagenzien gefällt. Beim Kochen mit konz. HCl entsteht nach mehreren Minuten schwach violette Färbung, welche nach 24 Stdn. prachtvoll blaurot wird. Bei mehrmaligem Eindampfen mit konz. HCl bleibt blauer amorpher Rückstand. Konz. H_2SO_4 löst mit blafsgelblicher Farbe, welche nach einigen Tagen in blafsviolett übergeht. — Sulfat, $(C_{21}H_{27}N_2O_3)_2 \cdot H_2SO_4$. Weifse Kristallnadeln; wl. in W. Schmeckt stark bitter. — Aus einem Salamander gewinnt man etwa 1 mg des Sulfats. Der Sitz des Giftes ist noch unbekannt. — Das Samandatrin schliefst sich in seiner Wirkung eng an die Alkaloide des Salamandra maculosa an. Die Beobachtungen am Kaltblüter machen es wahrscheinlich, dafs der Angriffspunkt des Giftes, soweit es sich um seine motorische Wirkung handelt, im Centralnervensysteme liegt. Das Gesamtbild der Vergiftung läfst da

Samandatrin in die Gruppe der Krampfgifte einreihen. Die Wirkungen auf Herz, Atmung u. Steigerung der Reflextätigkeit bedürfen noch näheren Studiums. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 51. 118—29. 5/5. Innsbruck. Pharmak. Inst. d. k. k. Univ.)
KRÜGER.

H. Pommerehne, *Über das Damascenin.* (Forts. von C. **1900**. II. 981 u. 1901. I. 633.) Wie Vf. l. c. gezeigt hat, wird durch HJ aus dem Damascenin eine Methylgruppe abgespalten. Hierbei hinterbleibt das Jodhydrat $C_9H_9O_3N \cdot HJ$, farblose, tafelförmige Kristalle, F. 198—200°. Chlorhydrat, $2C_9H_9O_3N \cdot HCl + H_2O$, aus dem Jodhydrat u. AgCl, farblose, aus sehr feinen Nadeln bestehende, kugelige Gebilde, F. des bei 50—60° getrockneten Salzes 217—218°; die Lsg. des Salzes neigt zur Zers. Gold- und Platindoppelsalze ließen sich nicht darstellen, ebensowenig gelang es, das Chlorid durch Essigsäureanhydrid zu acetylieren. Durch Kochen mit Barytw. geht das Damasceninchlorhydrat u. -sulfat in das Ba-Salz des auch durch Einw. von alkoh. Kalilauge entstehenden Umlagerungsprod., $(C_9H_{10}O_3N)_2 Ba + C_9H_{11}O_3N$, zu Drusen vereinigte Blättchen, über. Die k. gesättigte, wss. Lsg. dieses Salzes wird durch $AgNO_3$ und Bleiacetat, nicht aber durch Kupferacetat gefällt. Bei der Oxydation mittels $BaMn_2O_8$ in durch Barytw. schwach alkal. gemachter wss. Lsg. liefert das Damasceninchlorhydrat NH_3, Methylamin u. Oxalsäure. Bei der Oxydation mittels Chromsäuregemisch konnte außer NH_3 kein charakterisierbares Prod. gewonnen werden, ebensowenig war dies bei der Dest. mit Natronkalk oder Zinkstaub der Fall. (Arch. der Pharm. **242**. 295—98. 9/5. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

E. Pollacci, *Chemische Untersuchungen über das Eiweiß und das Eigelb, und Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die nicht gekochten Eier.* Zunächst weist Vf. darauf hin, daß die tierischen Nährstoffe, wofern sie keine Infektionskeime enthalten, im rohen Zustande weit besser verdaulich und auch nahrhafter sind, als im gekochten. Dies trifft besonders auch bei den Eiern zu. — Beim Einleiten von H_2S-Gas in ein Gefäß, in dem ein Ei lag, wurden nach dem Herausnehmen und Öffnen desselben große Veränderungen gefunden: das Eiweiß hatte seine natürliche Viskosität verloren, war leichtflüssig wie W. geworden, war gelblichgrün gefärbt und zeigte ekelhaften Geruch. Das darin schwimmende Gelbei hatte eine fast schwarze Farbe angenommen. H_2S tritt darnach leicht u. in größeren Mengen in das Ei ein, zersetzt offenbar die im Eiweiß vorhandenen Albuminate, besonders von Na und Ca, unter B. der entsprechenden Sulfide, bezw. wohl auch von Merkaptanen, und liefert mit dem im Gelbei vorhandenen Fe Eisensulfid. — Die Unterschiede zwischen dem Eiweiß und dem Gelbei sind nach den Unterss. des Vfs., die zum Teil den Befunden anderer Forscher wie GAUTIER, HAMMARSTEN, POLECK u. WEBER widersprechen, die folgenden: Das weißgelbliche Eiweiß ist dichter als das Gelbei, zeigte starke alkal. Rk., ist flüssig, eingeschlossen in einem Netz dünner Häutchen, enthält 850—880 Tle. auf 1000 Tle. W., ist ganz oder fast frei von *Cholesterin*, *Fett* und *Lecithin*, ist reich an *Phosphor*, *Alkali-* u. *Erdalkalialbuminaten*, enthält weder Fe, noch Mn und bildet beim Trocknen und Calcinieren eine weiße Asche. Das mehr oder weniger gelb gefärbte Eigelb schwimmt auf dem Eiweiß, zeigt deutlich saure Rk., stellt eine dichte Emulsion dar, eingeschlossen in der Membran und gebildet von im Eiweiß nicht vorhandenen Häutchen u. Bläschen; es enthält nur 471 Tle. auf 1000 Tle. W., etwa 18‰ Cholesterin, etwa 228‰ Fett und 107‰ Lecithin; es ist sehr reich an Phosphor, aber relativ arm an Alkalien und Erdalkalien, enthält Fe und Mn und bildet beim Trocknen und Calcinieren eine mehr oder weniger dunkelgraue Asche. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 278—86. 19/4. 1904. [November 1903.] Pavia. Chem.-pharmaceut. Univ.-Institut.)
ROTH-Breslau.

L. Hugounenq, *Über ein aus Fischrogen ausgezogenes Albumin; chemischer Vergleich von Produkten geschlechtlicher Art bei derselben Species.* Heringsrogen (Clupea harengus) lieferte, auf Trockensubstanz bezogen, 6,53% Lecithine (berechnet auf Distearinlecithine), 10,33% Fett, 2,27% Keratin und 81,47% Proteïnkörper. Das Albumin wurde durch Behandeln der Substanz mit verschiedenen Lösungsmitteln, Lösen des Rückstandes in verd. Sodalsg. u. Ausfällen mit HCl gewonnen. Diese Prozesse wurden mehrere Male wiederholt, dann wurde das erhaltene Prod. durch Dialyse u. Fällen mit A. gereinigt. Das so gewonnene Albumin, *Clupeovin*, gibt alle Eiweifsrkk. u. verhält sich auch wie die Albumine Fällungsmitteln gegenüber. In 1%iger alkal. Lsg. hat es eine Linksdrehung $\alpha_D = 57{,}4°$; es enthält 53,68% C, 7,38% H, 14,64% N, 0,40% S u. 23,9% O u. wird von Pepsin langsam verdaut. Mit 30%iger H_2SO_4 16 Stdn. lang gekocht, liefert es 2,7% Arginin, 2,0% Lysin, 0,4% Histidin, 1,0% Tyrosin, 21,2% Leucin, 50,7% verschiedene (auf Leucin berechnete) Aminosäuren, 22% huminartige Prodd.

Das Clupeovin zeigt namentlich in seinem C-Gehalt einen gröfseren Unterschied vom Vitellin der Hühnereier und hinsichtlich des N-Gehaltes vom Ichthulin des Karpfenrogens. Vom Heringssperma unterscheidet sich das Clupeovin durch seine schwache Acidität, komplexere Zus. und seine Eigenschaft, bei der Hydrolyse zahlreiche amidierte SS. zu liefern, deren Studium Vf. verfolgt. Unter den Prodd. betragen die Diamine, Hexonbasen nur ca. 5% des Gesamtgewichtes. Das Heringssperma lieferte nach KOSSEL ein Protamin, Clupeïn, von relativ einfacher Zus., aus denen sich ca. 82,2% Arginin neben Serin u. Aminovaleriansäure abspalten liefsen. Die Unterschiede sexueller Prodd. beim Weibchen u. Männchen der Heringe liegen demnach in den Eiweifssubstanzen des Spermas und der Eier. Beim ersteren herrscht das Nukleoalbumin u. Protamin vor, bei letzteren ein komplexes Albumin, welches einige Verwandtschaft mit dem Vitellin der Vogeleier besitzt. — Bei der Spaltung des Heringsrogenalbumins u. des Spermaprotamins erhält man ein Arginin von gleichem Drehungsvermögen (rechtsdrehend). Das Leucin ist linksdrehend. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1062—64. [25/4.].) PROSKAUER.

P. A. Levene u. **L. B. Stookey**, *Notiz über das Pankreasnukleoproteïd.* Nachdem JONES in HAMMARSTENs Pankreasnukleoproteïd Adenin nachgewiesen hat, ist die Auffassung BANGs, dafs im Pankreasnukleoproteïd guanylsaures Eiweifs vorliege, hinfällig geworden. Nach bekannter Methode gelang es nun den Vff., auch *Uracil* und *Thymin* zu isolieren. Demnach ist das Proteïd das Derivat einer komplizierteren Nukleïnsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 404—6. 3/5. [21/3.] New-York. Physiolog.-chem. Abteil. des Patholog. Inst. der Staatskrankenhäuser.) NEUBERG.

A. Kossel und **H. D. Dakin**, *Über Salmin und Clupeïn.* KOSSEL hat früher gefunden, dafs das Protamin Salmin aus Arginin, Serin, Aminovaleriansäure, Pyrrolidincarbonsäure sich zusammensetzt. Da jüngst ABDERHALDEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 55; C. **1904**. I. 957) noch Alanin, Leucin, Phenylalanin, Asparagin- und Glutaminsäure gefunden hat, haben die Vff. die Aufteilung des Salmins nach der Estermethode wiederholt, hierbei aber nur dieselben Prodd., wie ohne Anwendung desselben isoliert; sie erklären die abweichenden Ergebnisse ABDERHALDENs durch andere Beschaffenheit des Salminmaterials. Das Protamin entsteht bei der Reifung der Samen aus anderen Gewebsbestandteilen, und diese Umwandlung ist erst im Zustande der völligen Reife der Testikeln vollendet; die Vff. glauben, dafs ABDERHALDEN ein verunreinigtes Material verwendet hat. Die Darst. der α-Pyrrolidincarbonsäure erfolgte durch Extraktion mit h. absol. A. aus dem Gemisch der Monoaminosäure, Fällung mit alkoh. Sublimatlsg., Zers. des Nd. mit H_2S u. Überführung des Chlorhydrats in die freie S. Letztere zeigte die richtige spezifische

Drehung $[\alpha]_D = -77°$, ihr F. lag aber bei 220—222°, während E. FISCHER 203—206° angibt. — Eine quantitative Bestimmung der Salminspaltungsprodd. gelingt folgendermaßen: Aus dem Gemisch der hydrolytischen Zersetzungsprodd. wird Arginin in bekannter Weise durch $Ag_2SO_4 + Ba(OH)_2$ entfernt; durch N-Best. im Ag-Nd. wird das Arginin ermittelt. Das mittels CO_2 vom Baryt befreite Filtrat wird eingeengt u. mit sd. A. ausgezogen, der Alkoholextrakt wieder eingeengt, von neuem mit A. extrahiert u. diese Behandlung so oft wiederholt, als noch ein unl. Rest blieb. Durch N-Best. im A.-Auszug wurde die Pyrrolidincarbonsäure bestimmt. Sämtliche in A. unl. Fraktionen wurden vereint; durch N-Best. in der Lsg. und Elementaranalyse der eingeengten kristallisierenden Substanz ergab sich, daß Serin und Aminovaleriansäure im Verhältnis von 2:1 Mol. zugegen sind. Zieht man die früher von PICCARD u. GOTO ermittelte Zus. des Salminchloroplatinats in Betracht, so ergeben die analytischen Daten eine nahezu vollständige Aufteilung des Salmins, derart, daß 2 Mol. Serin + 1 Mol. Aminovaleriansäure mit 10 Mol. Arginin + 2 Mol. Pyrrolidincarbonsäure oder mit 12 Mol. Arginin + 3 Mol. Pyrrolidincarbonsäure verbunden sind. — Die Hydrolyse des Clupeïns ergab, daß außer den früher gefundenen Spaltungsprodd. Arginin, Serin, Aminovaleriansäure noch Pyrrolidincarbonsäure u. Alanin zugegen sind, und zwar in dem Verhältnis: 2 Mol. Aminovaleriansäure, 1 Mol. Serin, 1 Mol. Alanin. — Demnach ist das Clupeïn in seiner Zus. dem Salmin sehr ähnlich, aber doch bereits etwas komplizierter gebaut. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 407—15. 3/5. Heidelberg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Jul. A. Grober, *Bindung des Pepsins an Salzsäure, untersucht am Harnpepsin.* Fibrinflocken, welche Pepsin aus Harn aufgenommen haben, kann das Ferment mit Hilfe von 0,25%iger HCl wieder entrissen werden. Die Fermentsalzsäure besitzt eine höhere kritische Temperatur (66°) als das Ferment allein (64°); die HCl übt demnach einen Wärmeschutz auf das Ferment aus, welcher durch eine Verbindung zwischen Pepsin u. HCl zu erklären ist. Die Übereinstimmung in den kritischen Temperaturen des Magen- und Harnpepsins spricht für die Herkunft des letzteren aus den Verdauungsdrüsen. Titrationen, unter Anwendung von Kongo als Indikator, von HCl-Lagg., welche mit Fibrin allein oder mit fermentbehaftetem Fibrin in Berührung waren, zeigen, daß Fibrin u. Pepsin beide HCl binden können. Urinen kann durch 24stündiges Behandeln mit Fibrinflocken das Pepsin völlig entzogen werden; ebenso fermentanziehend wirkt gekochtes Hühnereiweiß, dagegen nicht Watte oder Schwamm. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 103—17. 5/5. Jena. Medizin. Universitätsklinik.) KRÜGER.

Carl Luca Alsberg, *Nukleïnsäure.* Die Nukleïnsäure aus dem Sperma der Quappe oder Aalraupe, Lota vulgaris, ist identisch mit der Nukleïnsäure aus Lachsmilch. Durch Digestion von nukleïnsaurem Kupfer mit 2%ig. H_2SO_4 während 8 bis 10 Tagen bei 38—40° wird eine 1 Molekül Purinbase aus der Nukleïnsäure entfernt, u. es hinterbleibt *Heminukleïnsäure*, $C_{55}H_{81}O_{15}N_9 \cdot 2P_2O_5 + 3H_2O$, welche nur noch 1 Mol. Purinbase auf 2 Mol. P_2O_5 enthält. Sie unterscheidet sich von der Nukleïnsäure dadurch, daß die schwach essigsauren Lagg. ihrer Alkalisalze nicht durch HCl oder $CuCl_2$ gefällt werden. In Bestätigung der SCHMIEDEBERGschen Ergebnisse zeigt sich, daß die Nukleïnsäure unter der Einw. von Säuren einen Teil der Purinbasen leicht, den Rest schwer abgibt, während die Zerstörung der Grundsubstanz, des Nukleotins, gleichmäßig fortschreitet. Bei 24stündigem Kochen von nukleïnsaurem Kupfer mit in der Wärme gesättigtem Barytwasser erhält man die Ba-Verb. eines Körpers $C_{47}H_{61}N_9O_{30} \cdot 2P_2O_5$, der ein Gemenge von Heminukleïnsäure mit einem N- u. P-freien Körper, $C_{12}H_{20}O_{15}$ ist. Durch Erhitzen von nukleïnsaurem Kupfer mit Barytwasser im überhitzten Wasserdampf entsteht das Bariumsalz des

Nukleotins in sehr geringer Ausbeute, $Ba_4 \cdot C_{50}H_{84}O_{18}N_4 + 11\,H_2O$. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 239—47. 5/5. Strafsburg. Lab. für experim. Pharmak.) KRÜGER.

Physiologische Chemie.

Berthelot, *Untersuchungen über die Abgabe von Wasserdampf durch die Pflanzen und über das freiwillige Trocknen derselben.* (Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 145—65. Juni. — C. **1904**. I. 463.) DÜSTERBEHN.

Maurice Nicloux, *Untersuchung der lipolytischen Wirkung des Cytoplasmas der Ricinussamen.* Vf. hat die Frage studiert, ob die allgemeinen Eigenschaften der Diastasen bei der Hydrolyse der Fette durch das Cytoplasma (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1112 u. 1175; C. **1904**. I. 1655) in Erscheinung treten, u. gefunden, dafs in Bezug auf den Einfluſs der Temperatur, die Beständigkeit der Wirkung des Cytoplasmas, die Wirkung der Reaktionsprodd., die Proportionalität zwischen der Cytoplasmamenge und der Menge an verseiftem Öl, sowie in Bezug auf das Gesetz der Verseifungsgeschwindigkeit eine vollständige Übereinstimmung zwischen dem Cytoplasma und den Diastasen, wie Invertin, Emulsin, Amylase, Trypsin, Maltase, besteht. Später wird Vf. zeigen, dafs die Einw. des W. das Cytoplasma von allen bekannten Diastasen unterscheidet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1288—90. [24/5.*].) DÜSTERBEHN.

Maurice Nicloux, *Die lipolytische Eigenschaft des Cytoplasmas der Ricinussamen ist nicht einem löslichen Ferment zuzuschreiben.* Bei dem Vers., durch Behandeln des trocknen Cytoplasmas mit reinem W. oder 6‰ig. Essigsäure ein l. Enzym zu gewinnen, konstatierte Vf., dafs das verseifende Prinzip, wenn es, ohne durch Öl geschützt zu sein, mit W. in Berührung kommt, sofort sein Hydrolysierungsvermögen verliert. Das lipolytische Agens des Cytoplasmas — letzteres ist wahrscheinlich nur der Träger des ersteren — ist also kein wasserl. Enzym u. unterscheidet sich dadurch von den bis jetzt bekannten Lipasen. Durch weitere Verss. stellte Vf. fest, dafs während der Verseifung kein wasserl. Enzym entsteht und ebensowenig ein aktiver Stoff gebildet wird, der sich in Öl oder Fettsäuren aufzulösen vermöchte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1352—54. [31/5.*].) DÜSTERBEHN.

Ed. Urbain und **L. Saugon**, *Über die hydrolysierenden Eigenschaften des Ricinussamens.* Vff. fanden, dafs die hydrolysierende Wirkung des Ricinussamens sich nicht nur auf Fett erstreckt, sondern eine weit allgemeinere ist. Sie konstatierten, dafs der im Ruhezustand befindliche Ricinussamen sowohl Stärkekleister verzuckert, als auch Saccharose invertiert, und dafs diese Eigenschaft des Samens dem Cytoplasma zukommt. Diese Wirkung des Samens, bezw. Cytoplasmas kann sich auf die verschiedenen hydrolysierbaren Substanzen — Öl, Stärke, Zucker — gleichzeitig erstrecken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1291—92. [24/5.*].) DÜSTERBEHN.

Berthelot, *Untersuchungen über den Gasaustausch zwischen der Atmosphäre und den von ihren Wurzeln getrennten, im Dunkeln gehaltenen Pflanzen.* (Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 165—80. Juni. — C. **1904**. I. 1091.) DÜSTERBEHN.

Julien Meyer, *Wirkung anästhetischer Mittel auf Quellen von n_1-Strahlen.* (Vergl. BECQUEREL, S. 50). Vf. hat gefunden, dafs ebenso wie die Quellen von n-Strahlen auch solche von n_1-Strahlen durch anästhetische Mittel (Chlf. u. Äther-

dampf) ihrer Fähigkeit zur Aussendung dieser Strahlen beraubt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1335—37. [30/5.*].) MITTASCH.

Maurice Nicloux, *Über das normale Glycerin des Blutes.* Vf. hält den Ausführungen MOUNEYRATs (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 409; C. **1904**. I. 1282) gegenüber die Schlufsfolgerungen seiner früheren Arbeiten über diesen Gegenstand in allen Punkten aufrecht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 653—55. 20/5.) DÜSTERBEHN.

A. Loewy, *Dissociationsspannung des Oxyhämoglobins im menschlichen Blute.* Die Dissociationsspannung des Oxyhämoglobins im menschlichen Blute ist individuell verschieden. Hierüber gibt die folgende Tabelle Aufschlufs, in welcher Stab 3 und 4 die Maxima und Minima, sowie die Mittelzahlen der Sauerstoffsättigungen bei den entsprechenden O-Partiardrucken angeben, bezogen auf den O-Gehalt des mit Luft geschüttelten Blutes, welches gleich 100 gesetzt ist:

Sauerstoffspannung des Schüttelgases		Sauerstoffsättigung des HB in Prozenten	
in Prozenten	in mm Hg	Maximum u. Minimum	Mittel
1,260	8,96	—	33,94
2,771	19,70	65,25—41,11	52,76
3,620	25,74	76,37—49,17	63,68
4,616	32,82	79,05—56,26	71,09
5,599	39,81	88,97—63,28	76,11
6,298	44,78	87,08—61,65	73,99
9,265	65,87	—	93,70

Dieselben individuellen Verschiedenheiten zeigen sich beim Hundeblute. Bei Mitteilung einer gröfseren Zahl von Verss. verläuft die Kurve der Dissociation bei Mensch und Hund fast gleich. Die Dissociation ist eine weit gröfsere, als sie sich aus HÜFNERs älteren und neueren Verss. ergibt, die Werte stimmen jedoch mit den BERTschen Zahlen fast vollkommen überein u. liegen den LOEWY-ZUNTZschen sehr nahe. (Arch. f. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1904**. 231—47. 27/5. Berlin.) KRÜGER.

A. Calmette, *Polyvalente antitoxische Sera. Messung ihrer Aktivität.* Vf. schildert die Anwendung der antitoxischen Sera gegen den Schlangenbifs. Die Sera, welche man durch Impfung von Pferden und anderen Tieren ausschliefslich mit dem Gift der Cobra erhält, besitzen eine rein antitoxische Kraft nur gegenüber allen neurotoxischen Giften. Neben den Giften letzterer Art produzieren die Schlangen u. Vipern aber noch eine Substanz (das Hämoragin FLEXNERs), welche oft totale Zerstörungen sehr intensiver Art hervorruft. Wird dieses Gift direkt in die Zirkulation gebracht, so koaguliert es zunächst das Blut u. löst es dann wieder auf. Erhitzen der Substanz auf 75° während einiger Minuten zerstört sie, während das Neurotoxin erst bei 90°, mitunter sogar bei 98° (Cobra) unwirksam wird. Das antineurotoxische Serum der Cobra ist ohne Einw. auf dieses Hämoragin. Man gewinnt aber polyvalente antitoxische Sera, sobald man ein Tier zuerst gegen eine stark wirkende neurotoxische Substanz, wie z. B. diejenige der Cobra, und darauf gegen ein an Hämoragin reiches Gift (z. B. das der Daboia u. Lachesis) immunisiert. In ähnlicher Weise kann man polyvalente Antisera gegen verschiedene Schlangengifte zugleich erzeugen.

Die Prüfung der Stärke der Aktivität läfst sich im Glase ausführen u. beruht auf der engen Beziehung zwischen der hämolytischen und neurotoxischen Wirkung

der verschiedenen Gifte, sowie auch auf der antiproteolytischen Einw. der letzteren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1079—82. [2/5.*].) PROSKAUER.

Wilhelm Biltz, *Ein Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge.* Die Erscheinung der Agglutination setzt sich aus zwei Vorgängen zusammen, der Aufnahme von agglutinierender Substanz (Serum) durch Bakterien (agglutinierbare Substanz) und Ausfällung des entstandenen Komplexes. Nun ist die Sedimentierung einer aus 2 zuvor gel. Körpern gebildeten Substanz häufig bei Kolloiden beobachtet. Vergleicht man die Kurven für die Gleichgewichtsverhältnisse, die bei der Aufnahme von HCl aus wss. Lsg. durch das Hydrogel der Zinnsäure eintreten, die Absorption von organischem Kolloid (Benzopurpurin) durch $Al(OH)_3$, von Molybdänblau (Mo_3O_8) auf Seide und die Verteilung von Agglutinin zwischen Bakterien und Lsg., so findet man bei sämtlichen Kurven gleichartigen Verlauf, indem sie konkav zur Abszisse sind. Sie können demnach annähernd durch die Formel $\frac{C_1^{\,n}}{C_2} = K$ dargestellt werden, worin $n > 1$, C_1 die Konzentration der adsorbierenden, C_2 die der nicht adsorbierenden Stoffmenge bedeutet. Das Adsorptionsvermögen der agglutinierbaren Substanz erweist sich zunächst als beträchtlich und verringert sich in dem Maße, als es durch Aufnahme von Agglutinin in Beschlag gelegt wird, derart, daß die in höheren Konzentrationen aufgenommene relative Menge des gesamten Agglutinins sinkt, ohne sich jedoch einem Sättigungswert zu nähern. An geschwächtem Serum ist die auffallende Erscheinung beobachtet, daß bei weitgehender Konzentrationssteigerung überhaupt keine Sedimentation eintritt, sondern ein bestimmtes Konzentrationsoptimum besteht. Genau dieselbe Erscheinung konstatiert Vf. nunmehr für rein anorganische Kolloide, z. B. Thoriumhydroxyd gegen Antimonpentasulfid oder Zirkonhydroxyd gegen Goldlsg. Die Existenz solcher Optima spricht entschieden für die Verwandtschaft beider Phänomene. Es ist zu erwarten, daß anorganische Kolloide von spezifischer Wirksamkeit auf Bakterien gefunden werden, die man als anorganische Antitoxine bezeichnen könnte. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1904**. 157—65. 11/6. [5/3.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

E. Hekma, *Umwandlung des Trypsinzymogens in Trypsin.* In Extrakten des Dünndarmes und Dickdarmes vom Schwein und der Katze ist ein Stoff vorhanden, welcher das Trypsinogen des Pankreas schnell in Trypsin verwandelt. Am wirksamsten sind die Extrakte des Duodenums und des oberen Teiles des Jejunums, weniger wirksam erweisen sich die Extrakte des Ileums und des Dickdarmes. Der wirksame Stoff ist in der Epithelschicht der Darmwand und nicht in den Leukocyten der PEYERschen Plaques enthalten. Da auch Extrakte und Lymphdrüsen und Suspensionen freier Leukocyten sich unwirksam zeigen, so ist die Existenz eines „Kinase leucocytaire" sehr unwahrscheinlich. In der Milz von Katzen und Schweinen ist kein Trypsinogen umwandelnder Stoff vorhanden. Auch Bakterien, welche sich in Gemischen von Pankreassaft mit W., resp. wss. Organextrakten entwickeln, vermögen Trypsin aus Trypsinogen zu bilden. Die Wirkung dieser Bakterien auszuschließen, erweist sich 2%ige NaF-Lsg. als am besten; Chlf. wirkt nicht zuverlässig. Säuren hemmen den Übergang des Trypsinogens in Trypsin, ebenso Na_2CO_3-Lsgg. in Konzentrationen über 1%; beide wirken indirekt, insofern sie dem Einfluß der Bakterien entgegentreten. (Arch. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1904**. 343—65. 27/5. Groningen. Physiol. Inst. der Reichsuniv.) KRÜGER.

F. Oefele, *Ursprung der normalen Kotstoffe.* Vf. kommt rechnerisch unter Berücksichtigung der über die Sekrete des menschlichen Verdauungstraktus vorliegenden Angaben zu dem Ergebnis, daß der Kot in der Hauptsache nur als Exkretions-

gebilde des menschlichen Organismus zu betrachten ist. Wenn andererseits im Kot auch nicht annähernd die zu erwartenden 12—15 g Mucin feststellbar sind, so erklärt sich das dadurch, daſs das Mucin das Nährmaterial für die Darmpilze abgeben muſs und teils als Pilzleiber, teils als Stoffwechselprodd. der Pilze im Kot wieder erscheint. Darnach muſs die Zus. des Kotes in normalem Zustande ziemlich einheitlich sein, wie ja auch seine äuſsere Beschaffenheit andeutet. Die im Kot mikroskopisch nachweisbaren Nahrungsreste sind meist nur ausgelaugte Gerüste, sog. Stromasubstanzen, die zwar optisch sehr voluminös erscheinen, dem Gewichte nach aber beinahe ganz zu vernachlässigen sind. Es ist zu erwarten, daſs ein Zusammengehen von Chemiker und Arzt durch eine systematische Kotanalyse bei Verdauungskrankheiten von groſser Bedeutung werden kann. Hierzu ist es aber notwendig, zuerst einen einheitlichen Analysengang zu vereinbaren, wozu Vf. die Anregung geben will. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 177—81. 30/5. [30/4.] Bad Neuenahr.) WOY.

P. A. Levene, *Die Endprodukte der Selbstverdauung tierischer Organe.* Vf. hat das Prod. der 10-monatlichen Pankreasautolyse eingedampft u. den Rückstand nach der Estermethode aufgeteilt. Auſser den schon von früheren Autoren gefundenen Spaltungsprodd. erhielt Vf. noch Alanin, Phenylalanin u. Aminovaleriansäure; letztere ist nicht mit der bekannten identisch u. gehört vielleicht nicht zur α-Reihe. Von Pyrimidinbasen hat Vf. wieder nur Uracil gewinnen können, obgleich Säurehydrolyse der Pankreasnukleïnsäure auch Thymin ergibt. — Bei analoger Behandlung von 7 Monate autodigerierter Leber wurden folgende, zum Teil schon von E. SALKOWSKI u. M. JACOBY isolierten Prodd. erhalten: Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Phenylalanin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin u. Uracil. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 393—403. 3/5. [21/3.] New-York. Physiol.-chem. Abteil. des Pathol. Inst. der Staatskrankenhäuser.) NEUBERG.

P. B. Hawk und **Joseph S. Chamberlain**, *Veränderungen in der Stickstoff-, Schwefelsäure- und Phosphorsäureausscheidung nach geringer Vermehrung der Eiweiſsnahrung.* In derselben Weise, wie von HAWK (Amer. Journ. of Physiologie **10**. 115; C. **1904**. I. 48), wurde von den Vff. der Einfluſs eines einmaligen Plus an Eiweiſszufuhr auf die Ausscheidung des N, der SO_3 und P_2O_5 im Urine und Fäces beim Menschen untersucht, nur daſs in diesem Falle das einmalige Plus an Nahrungs-N nur 3,78 g betrug, welches am 5. Tage dem Frühstück (6^{30} Uhr) beigegeben wurde. Die tägliche Einnahme an N betrug 14,292 g und wurde in gleichmäſsiger Weise auf die 3 Mahlzeiten um 6^{30} morgens, 12^{30} mittags und 6^{30} abends verteilt. Der Urin wurde am Tage in 3stündigen Perioden gesammelt, am Versuchstage dagegen und einem der darauffolgenden Normaltage in $1\frac{1}{2}$stündigen Perioden. Die N-Ausscheidung, in 3 Stunden-Perioden gemessen, zeigt 2 Maxima am Tage; sie steigt gleich nach dem Frühstück bis Mittag oder etwas später, fällt dann und steigt wieder um die Abendmahlzeit. Der Höhepunkt der Kurve fällt in die Mittagszeit, das Minimum der Ausscheidung in die Nacht. In $1\frac{1}{2}$stündigen Perioden gemessen zeigt die N-Ausscheidung 3 Maxima am Tage. Die SO_3-Ausscheidung ist im allgemeinen parallel der N-Ausscheidung; das kleinere Maximum fällt in die Vormittags-, das gröſsere in die Nachmittagszeit. Häufig werden auch an Normaltagen selbst bei 3-stündigen Perioden drei Maxima beobachtet. Die Phosphorsäureausscheidung weicht entschieden von der des N und der SO_3 ab. Sie zeigt zwei ausgesprochene Maxima, deren erstes u. in der Regel auch höchstes nach der Mittagsmahlzeit sich zeigt. Die Ausscheidung sank bei der einen Person um die 15. Stunde (11 Uhr abends) und erreichte ihr Minimum während der ersten Morgenperiode. Bei der zweiten Person begann der Abfall der P_2O_5-Ausscheidung später, das Minimum fiel aber in dieselbe Zeit. Nach einmaliger Einnahme des erwähnten

geringen Eiweifsplus erreicht die N-Ausscheidung ihr Maximum innerhalb 3 bis $4^1/_2$ Stunden nach dem Frühstück, um später normale Werte zu zeigen. Es scheint, dafs die Zeit bis zur Maximalausscheidung an N wächst mit der Menge des zugeführten Eiweifsplus (vergl. Amer. Journ. of Physiology **10**. 115; C. **1904**. I. 49). Die Ausscheidung an SO_3 erreicht ihr Maximum 6 Stunden später als die N-Ausscheidung. Das Verhältnis von $N : SO_3$ war bei der einen Person am niedrigsten am Tage der vermehrten Eiweifszufuhr, bei der anderen Person an dem darauffolgenden Tage. Das Maximum der P_2O_5-Ausscheidnng nach vermehrter Eiweifszufuhr fällt zeitlich zwischen die Maxima der N- und SO_3-Ausscheidung. Die normale Ausscheidung an N und P_2O_5 stellte sich bei der einen Person am zweiten Tage nach der vermehrten N-Einfuhr wieder her, die an SO_3 einen Tag später; bei der anderen Person dagegen wurde die normale Ausscheidung erst am vierten Tage wieder hergestellt. Das Verhältnis von Verbrennungswärme des Urins zu seinem N-Gehalt war am Tage der vermehrten N-Zufuhr niedriger als an den normalen Tagen. (Amer. Journ. of Physiology **10**. 269—89. 1/2. Chem. Lab. of the Wesleyan Univ.) KRÜGER.

H. D. Haskins, *Wirkung von Diuretika auf den Harn bei salzarmer Nahrung* (vgl. SOLLMANN, Amer. Journ. of Physiology **9**. 425; C. **1903**. II. 1015). Nach mehrtägigem Genufs von (NaCl-armer) Milchnahrung verursacht beim Menschen eine Eingabe von 3 g Theobrominnatriumsalicylat keine Mehrausscheidung an NaCl, Harnstoff und Gesamtmenge der festen Stoffe des Urins während der nächsten 24 Stunden. Ebenso ist eine Gabe von 20 g Na-Acetat ohne Einfluſs auf NaCl-Ausscheidung, vermehrt aber die Harnmenge u. die Ausscheidung an Harnstoff. (Amer. Journ. of Physiology **10**. 362—63. 1/2. Cleveland. Ohio. Pharm. Lab. of Western Reserve Univ.) KRÜGER.

R. O. Herzog, *Die Sekretionsgeschwindigkeit des Pepsins beim Hunde.* Macht man die Annahme, dafs im Moment des Sekretionsbeginnes unter n. Umständen die zu sezernierende Pepsinmenge verfügbar u. in jedem Moment der noch eben vorhandenen proportional ist, so ergibt der Versuch am Hund mit Magenfistel u. am ösophagotomierten Tier für die Sekretionsgeschwindigkeit folgenden mathematischen Ausdruck: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ (worin k = Sekretionsgeschwindigkeit, a = abzusondernde Fermentmenge, x = Enzymquantität und t = Zeit bedeutet). Diese Formel gilt bei der Fleisch- u. Brotfütterung. Bei Milchnahrung verläuft die Absonderung rascher, vermutlich wegen intensiverer Reizung der Magenschleimhaut durch die fl. Nahrung. Bringt man dem Tier Fleisch in den Magen, oder hindert man durch Ösophagotomie den Nahrungseintritt in den Magen, so ergeben sich zum Teil unregelmäfsige Zahlen, zum Teil erfolgt infolge nervöser Vorgänge eine immer schnellere Enzymsekretion. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 425—36. 3/5. [30/3.].) NEUBERG.

Anna Tuschnow-Philipoff, *Verhalten der Mekonsäure, Komensäure und Komenaminsäure im tierischen Organismus.* Die Mekonsäure kristallisiert aus konz. Lagg. mit 1 Mol. W. Sie wird im Organismus von Kaninchen, Hunden u. Menschen vollständig verbrannt; eine Vermehrung der Ätherschwefelsäuren findet beim Menschen nicht statt. Ebenso wird die Komensäure bei Hunden und die Bromkomensäure bei Kaninchen vollständig oxydiert; im letzteren Falle waren grofse Mengen von HBr im Harne nachzuweisen. Die Komenaminsäure wird von Kaninchen schwer resorbiert, findet sich daher teilweise im Kote wieder und geht in geringer Menge unverändert in den Harn über; von 5,2 g der Säure, welche einem Hunde subkutan als Na-Salz injiziert waren, wurden 0,25 g im Harne wiedergefunden. (Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 183—89. 5/5. Bern. Inst. für mediz. Chem. und Pharmak. der Univ.) KRÜGER.

O. **Loewi**, *Über Eiweifssynthese im Tierkörper. Bemerkungen zu der Arbeit von Ernst J. Lesser* (Z. f. Biolog. **45**. 497; C. **1904**. I. 683). Vf. berichtigt die Darst., welche LESSER über seine Verss. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **48**. 303; C. **1902**. I. 329) betr. Eiweifssynthese im Tierkörper gegeben hatte, u. betont dabei nachdrücklich, dafs es ihm gelungen ist, eine derartige Synthese nachzuweisen. Auch HENDERSON u. DEAN (Amer. Journ. of Physiology **9**. 386; C. **1903**. II. 1017) haben mit den biuretfreien Endprodd. der Säurespaltung von Pankreas einen Hund ins N-Gleichgewicht zu bringen vermocht, was mit seinen Angaben übereinstimmt. (Z. f. Biolog. **46**. 110—12. Pharmakol. Inst. Marburg.) PROSK.

Ernst J. Lesser, *Über Eiweifssynthese im Tierkörper. Erwiderung auf die Bemerkungen von O. Loewi* (vgl. vorstehendes Ref.). Vf. setzt noch einmal seine Einwände gegen die Verss. u. gegen die daraus gezogenen Schlufsfolgerungen LOEWIS auseinander. Man könne für einige Zeit einen Ansatz von Eiweifs erhalten, wenn nur Eiweifs (mit Fett oder Kohlehydraten) ohne die besonderen Zerfallsprodd. des Eiweifses durch Trypsin gegeben wird. So z. B. wird Eiweifsansatz beobachtet durch Verfütterung von mit W. ausgelaugtem Fleisch, das nur mehr geringe Mengen leimgebender Substanz, etwas Fett und Asche enthält, also Eiweifs ohne jene Stoffe des Protoplasmas oder Gewebes. Bei seinen Verss. sei nicht einmal das Eiweifsgleichgewicht mit den Prodd. der längeren tryptischen Verdauung erreicht worden, ebensowenig wie bei den Verss. ELLINGERS. Wessen Ansicht bezüglich der Synthese des Eiweifses im Tierkörper aus den biuretfreien Endprodd. der tryptischen Eiweifsverdauung zu Recht bestehen bleibt, müssen weitere Verss. lehren. (Z. f. Biolog. **46**. 113—17. Physiolog. Inst. München.) PROSKAUER.

G. **Sonntag**, *Beiträge zur Kenntnis der Ausscheidung von neutralem schwefligsaurem Natrium und aldehydschwefligsaurem Natrium beim Hunde.* Nach gemeinschaftlich mit **Paul Hoffmann** angestellten Verss. zeigte sich nach Verfütterung der bei weitem gröfste Teil der Sulfite im Körper zu Sulfat oxydiert; als solches verlassen sie den Körper. Möglich ist, dafs ein kleiner Teil der Sulfite dieser Oxydation entgeht u. unverändert oder als komplexe Verb. mit dem Harn ausgeschieden wird. Die aufgestellte Schwefelbilanz zeigt, dafs der in den verfütterten Präparaten enthaltene Schwefel vollständig im Harn wieder zur Ausfuhr gelangt. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von HÖPPENER (Diss. Dorpat, 1863) u. von L. PFEIFFER (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **27**. 284; C. **90**. II. 13. 960). Der Gehalt an Ätherschwefelsäuren wurde in den Versuchsperioden erhöht gefunden. Ein Unterschied in dem Schicksal des aldehydschwefligsauren Na gegenüber dem neutralen Na_2SO_3 dürfte sich höchstens daraus ableiten lassen, dafs von ersterem noch etwas weniger im Körper zers. wird, als von letzterem. (Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 285—303.) PROSK.

Albert P. Mathews, *Beziehung zwischen Lösungstension, Atomvolumen und physiologischer Wirkung der Elemente.* Als Versuchsobjekt für die Einwirkung der Salze bei verschiedener Konzentration dienten die Eier des Fisches Fundulus heteroclitus, weil diese leicht durchgängig für alle Ionen erscheinen und sehr empfindlich gegen Veränderungen des osmotischen Druckes der Lagg. sind. Die physiologische (Gift-) Wirkung einiger Kationen oder Metalle auf die Eier von Fundulus und wahrscheinlich auch andere Formen des Protoplasmas ist umgekehrt proportional der Lösungstension; Ionen mit niederer Lösungstension, wie Hg, sind stark giftig, solche mit hoher Tension, wie K, wenig wirksam. Dasselbe gilt für die Anionen: OH′, CN′, Oxalsäure- und Jodionen mit niederer Lösungstension sind giftiger als Cl′ mit grofser Lösungstension. Demnach ist die physiologische Wirkung einiger Salze eine Funktion beider Ionen und verhält sich umgekehrt wie die

Summe der Lösungstensionen beider Ionen, wenn das Vorzeichen unberücksichtigt bleibt. Diese Summe wird als „Zersetzungstension" des Salzes bezeichnet. Als Ausnahme der obigen Regeln wird von Anionen hauptsächlich F und O und an Metallen Kadmium zu nennen sein. Der auffallende Unterschied in der Giftwirkung der Ferrisalze gegenüber den Ferrosalzen erklärt sich durch die geringe Lösungstension der ersteren. Die physiologische Wirkung eines Metalles ist ferner proportional seinem Äquivalentgewicht u. umgekehrt proportional seinem Atomvolumen. Die physiologische Wirkung ist daher eine periodische Funktion des Atomgewichts. Die Elemente mit grofsem Atomvolumen und niedrigem Atomgewicht sind weniger giftig als solche mit kleinem Atomvolumen und hohem Atomgewicht. — Die spezifische Wirkung von Kaliumsalzen auf Muskel und Nerven unterliegt vermutlich besonderen Gesetzen (s. nachfolgendes Ref.). (Amer. Journ. of Physiology **10**. 290 bis 323. 1/2. Hull. Physiol. Lab. of the Univ. of Chicago and Marine Biolog. Lab. Woods Holl) KRÜGER.

Hugh Mc Guigan, *Beziehung zwischen der Zersetzungstension von Salzen und deren antifermentativen Eigenschaften* (vgl. vorstehendes Ref.). Aus Bestst. der geringsten Mengen von Salzen, Basen und Säuren, welche eben hinreichend sind, die Wirkung von Malzdiastase auf Stärke zu verhindern, ergeben sich die folgenden Schlüsse: Bei den verschiedenen Salzen derselben S. wächst die verzögernde Kraft umgekehrt mit der Lösungstension (Haftintensität) des Kations. Salze mit geringer Lösungstension verzögern die Fermentwirkung stark, wie Hg, Ag und Cu. Pb u. Co nehmen eine besondere Stellung ein. Bei den verschiedenen Salzen desselben Metalles wächst die fermenthemmende Wirkung ebenfalls umgekehrt mit der Lösungstension des Anions. Die verzögernde Kraft der Salze ist daher umgekehrt proportional der Summe der Lösungstensionen der jeweiligen Ionen oder der Zersetzungstension der Salze. (Amer. Journ. of Physiology **10**. 444—51. 1/3. Chicago. Hull. Physiol. Lab. of the Univ.) KRÜGER.

Ralph S. Lillie, *Wirkung von Ionen auf die Cilienbewegung.* *mol.*/$_2$-Lagg. von NaCl, NaBr, NaF, $NaNO_3$, Na_2SO_4, Na-Phosphat, Na-Acetat, Na-Tartrat u. Na-Citrat vernichten die Cilienbewegung der Arenicolalarven vollständig und verflüssigen die Cilien. In K- und NH_4-Salzen derselben Konzentration dagegen bleibt die ciliare Bewegung längere Zeit erhalten. Zusatz anderer Anionen vermag die destruktive Wirkung der Na-Salze nicht aufzuhalten, d. h. auch in Mischungen der genannten Natriumsalze treten dieselben Erscheinungen ein. Dagegen zeigen die meisten Kationen, namentlich die mehrwertigen (mit Ausnahme des Hg) bemerkenswerte antitoxische Eigenschaften; sie verhindern die Verflüssigung der Cilien und unterstützen die Bewegung derselben, wenn sie in sehr verdünnter Lsg. den erwähnten toxischen Na-Salzen zugegeben werden. Die antitoxische Wirkung wächst mit der Wertigkeit des Kations: bei den einwertigen Kationen ist dieselbe kaum wahrzunehmen oder höchstens in Lagg., welche bedeutend konzentrierter sind als die der zweiwertigen Kationen. Für letztere, Mn, Fe″, Co, Ni, Cd, Pb, Zn, Cu und UO_2, ist der beste Verdünnungsgrad zur Hervorbringung der antitoxischen Wirkung mol./$_{1600}$; die dreiwertigen Kationen Al, Cr u. Fe wirken am kräftigsten in mol./$_{25\,600}$-Lagg. u. das vierwertige Th sogar erst in mol./$_{102\,400}$ bis mol./$_{204\,800}$-Lagg. Unter den einwertigen Kationen nimmt H eine Ausnahmestellung ein, insofern als es in mol./$_{6400}$ bis mol./$_{12\,800}$-Lagg. bemerkbare antitoxische Wirkungen zeigt. Die antitoxische Wirkung der Metalle steht in direkter Beziehung zu ihrer Lösungstension (Haftintensität). Die toxische Wirkung der Na-Salze ist abhängig von der Wertigkeit der Anionen; sie wächst mit der Basizität der Säuren und ist daher im Na-Citrat gröfser

wie im Natriumsulfat und in letsterem wiederum gröſser wie im Na-Acetat. (Amer. Journ. of Physiology **10**. 419—43. 1/3. Woods Holl. Mass. Marine Biolog. Lab.)
KRÜGER.

Martin H. Fischer, *Antagonismus zwischen Alkaloiden und Salzen.* Nach LOEB, MAC CALLUM und anderen wird die durch bestimmte Salze hervorgerufene Erregbarkeit von Muskeln und Nerven durch $CaCl_2$ vernichtet. Die Verss., $CaCl_2$ als Gegenmittel gegen die tödliche Wirkung von *Strychnin*, die sich ja gleichfalls in einer Erhöhung der Reflexerregbarkeit zeigt, anzuwenden, hatten bei Kaninchen und Fröschen einen negativen Erfolg. Ebenso wenig sind $MgCl_2$, $BaCl_2$ und Na-Citrat Antagonisten des Strychnins. (Amer. Journ. of Physiology **10**. 345—51. 1/2. California. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab. of the Univ.) KRÜGER.

Torald Sollmann, *Gleichzeitige Wirkung von Pilocarpin und Atropin auf die Entwicklung der Embryonen vom Seeigel und Seestern.* Pilocarpin in Konzentrationen von 0,2—2,0 : 10000 beschleunigt die Entw. der Embryonen von Arbacia und Asterias; Atropin in Konzentrationen von 0,3 : 10000 an aufwärts verzögert die Entw. (vgl. MATHEWS, Amer. Journ. of Physiology **1902**. 207). Wirken beide Drogen gleichzeitig auf die Embryonen ein, so treten sie sich entweder als Antagonisten gegenüber, oder ihre Wirkung addiert sich, und zwar gewöhnlich in der Richtung der Entwicklungshemmung. So vermögen selbst so kleine Dosen von Atropin, welche für sich wirkungslos sind, den Pilocarpineffekt zu vernichten oder gar Depression hervorzurufen. Andererseits vermehren für sich allein unwirksame Dosen von Pilocarpin die durch Atropin erzeugte Entwicklungsverzögerung. (Amer. Journ. of Physiology **10**. 352—61. 1/2. Ohio. Cleveland. Pharm. Lab. of Western Reserve Univ.) KRÜGER.

Orville Harry Brown, *Wirkung verschiedener Salze auf die Nierenexkretion mit spezieller Berücksichtigung der Glykosurie.* mol./$_8$-Lagg. von NaCl, Na_2SO_4, Na-Acetat und Na-Citrat erzeugen Diurese und gleichzeitig Glykosurie, wenn sie in die Ven. jugul. von Kaninchen injiziert werden. Die Glykosurie ist nicht die Ursache der Diurese, denn kleine Mengen von $CaCl_2$ oder $SrCl_2$, welche gleichzeitig injiziert werden, verhindern die Glykosurie, während die Diurese fortbesteht. $CaCl_2$ und $SrCl_2$ verhindern oder setzen herab auch die durch Phlorhidzin bewirkte Ausscheidung von Zucker. — Bemerkenswerterweise gehören die erwähnten, Diurese und Glykosurie verursachenden Salze zu denjenigen, welche nach MATHEWS als Nervenerreger anzusehen sind, während $CaCl_2$ und $SrCl_2$ die Nervenerregbarkeit herabsetzt. Man muſs daher schlieſsen, daſs auch die Nierentätigkeit (wie die Erregbarkeit der Nerven) durch Anionen gefördert, durch Kationen gehemmt wird. (Amer. Journ. of Physiology **10**. 378—83. 1/3. Chicago. Hull Physiol. Lab. of the Univ.) KRÜGER.

Berthelot, *Einige Beobachtungen über die Wirkung von Kohlenwasserstoffdämpfen auf tierische Mikroben und Insekten und über die antiseptische Rolle der Sauerstoffüberträger.* (Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 181—85. Juni. — C. **1904**. I. 527.)
DÜSTERBEHN.

Fr. Franz, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des schwefligsauren Natriums, des aldehyd- und des acetonschwefligsauren Natriums, sowie einiger anderer Stoffe auf Kaulquappen.* Die erstgenannten drei Verbb. vermögen bei bestimmten Konzentrationen innerhalb gewisser Zeit auf Kaulquappen tödlich zu wirken. Hierzu sind 0,224% SO_2 beim Natriumsulfit, 0,672, bezw. 0,896% beim aldehydschwefligsauren und 0,112% SO_2 beim acetonschwefligsauren Natrium nötig, d. h. nach dem Gehalt an SO_2 beurteilt, ist die Acetonverbindung um das Doppelte giftiger, als das

neutrale Natriumsulfit, das seinerseits wieder um das 3—4fache giftiger ist, als das aldehydschwefligsaure Natrium. In Lagg., die hinreichend stark sind, um Kaulquappen zu töten, gehen alle Tiere innerhalb spätestens 42 Stdn. zu Grunde. Niedere Konzentrationen mit einem Gehalt an SO_2 beim Sulfit bis zu 0,112%, beim aldehydschwefligsauren Na bis zu 0,448, bezw. 0,672 u. beim acetonschwefligsauren Na bis zu 0,0224 liefsen keine Wirkung erkennen. Verss. wurden noch mit NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, Na_2CO_3 u. Na_2BO_3, NaBr, NaJ u. NaF, ebenso mit H_2BO_3 angestellt. Zu erwähnen ist, dafs NaF in $^1/_{100}$-n. Lsg. Kaulquappen innerhalb 8—44 Stdn. tötete, Borsäure führte deren Tod erst bei 1% in $3^1/_4$—16 Stdn., Borax bei 1,01% herbei. (Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 304—11.) PROSKAUER.

E. Rost u. **Fr. Franz**, *Vergleichende Untersuchung der pharmakologischen Wirkungen der organisch gebundenen schwefligen Säuren und des neutralen schwefligsauren Natriums.* Untersucht wurden das formaldehyd-, acetaldehyd-, glucose- und acetonschwefligsaure Natrium. SO_2 verliert durch ihre Anlagerung an Aldehyde, Zucker u. Aceton keineswegs ihre giftigen Eigenschaften für alle Verhältnisse. Die Additionsprodd. sind weder unwirksam, wie von mancher Seite behauptet worden ist, noch kommt ihnen eine eigenartige, von den Eigenschaften der Einzelbestandteile unabhängige Wirkung zu, sondern sie wirken ihrem Wesen nach nicht anders, als das Na_2SO_3 oder SO_2. Die Lsg. der in den gebundenen schwefligen SS. vorhandenen organischen Bindung ist die notwendige Voraussetzung für den Eintritt der Wirkung. Die Schnelligkeit, mit der diese Zers. vor sich geht, bedingt die Menge u. die Konzentration des sich abspaltenden wirksamen, für alle untersuchten Verbb. einheitlichen Bestandteiles und damit die Stärke der Giftigkeit und die Schnelligkeit des Eintritts derselben. Wie bereits KERP (S. 58) gezeigt hat, lassen sich auf Grund des Jodverbrauchs, d. h. der Gröfse ihrer hydrolytischen Dissociation, die gebundenen schwefligen SS. in derselben Folge in eine Reihe einordnen, wie nach ihrer Giftigkeit. Die unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen festgestellte Giftigkeitsreihe verläuft gleichsinnig der Reihe, in welche sich die betreffenden vier Verbb. nach ihrem in wss. Lsg. stufenweise vor sich gehenden Zerfall einordnen, gemessen an dem durch Jodlsg. (bei gewöhnlicher Temp.) titrierbaren Anteil der gebundenen schwefligen SS. In allen Versuchsreihen zeigte die Glucoseverb. am stärksten die Sulfitwirkung; schwächer giftig erwies sich die Acetaldehyd- und noch weniger giftig die Formaldehydverb. (Arbb. Kais. Ges.-A. **21**. 312—71.) PROSKAUER.

A. Veneziani, *Über die physiologische Einwirkung des Radiums auf die Opalina ranarum.* Vf. hat die Wirkung der Radiumstrahlen auf die im Darm des Frosches lebenden Protozoen Opalina ranarum untersucht. Während dieselben aufserhalb des Froschdarmes bald absterben, bleiben sie unter der Wirkung eines Radiumpräparates von 10000 aktiven Einheiten viel länger am Leben u. bewahren ihre Bewegungsfreiheit. Aus diesen Verss. ergibt sich, dafs Radium nicht immer zellenzerstörend, sondern auch -belebend wirken kann. (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 130—34. 4/6. [2/5.] Ferrara. Physiol. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

F. Blum, *Über das Schicksal des Bleies im Organismus nebst Bemerkungen über die Therapie des Saturnismus und über die Vermeidung der Bleigefahr.* Nicht die Wasserlöslichkeit der Bleiverbb., sondern ihre Resorptionsfähigkeit seitens der Verdauungssäfte ist für ihre Giftwirkung mafsgebend. Die meisten Bleisalze gehen mit den sauren Eiweifsderivaten des Magens l. Verbb. ein; daher unterscheidet sich die Giftigkeit des l. Bleiacetats von derjenigen des unl. Bleiweifses oder der Bleiglätte nur sehr wenig. Das PbS bleibt allein ungel. und ist deshalb nicht giftig. Bei Ggw. von Eiweifsstoffen fällt H_2SO_4 Bleisalze nicht, aufser wenn von der S

ein grofser Überschufs angewandt wird. Bleisalze, die sich jenseits des Darmtraktus befinden, werden in basisches $PbCO_3$ umgewandelt (Bleijodid setzt sich dabei zu Jodalkali um) und im Verlaufe des ganzen Verdauungsschlauches ausgeschieden. Eine Ausscheidung des Pb durch die Nieren findet nicht statt. Im Magen und in den oberen Darmabteilungen abgesetztes Pb kann unter der Einw. der Verdauungssäfte resorbierbar gemacht und so, ohne dafs von neuem Gift aufgenommen worden war, zu Rezidiven führen. — Zur Reinigung des Körpers in Bleibetrieben sind vor allem H_2S-Seifen (Akremninseife) zu empfehlen. (Wien. med. Wchschr. 1904. Nr. 13. Frankfurt a. M. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Marx, *Über Cyanhämatin.* Nach Cyankaliumvergiftung läfst sich in der Magenschleimhaut durch das Spektroskop Cyanhämatin nachweisen, das erst durch Einw. von KCy auf das nach dem Tode gebildete Hämatin entsteht. Bringt man nämlich in den Magen einer Leiche KCy-Lsg., so zeigt er nach 24 Stdn. alle spezifischen Eigenschaften, die man nach KCy-Vergiftung wahrzunehmen pflegt, u. auch das Cyanhämatinspektrum. Neben dem Cyanhämatin läfst sich auch das Spektrum des Cyanhämochromogens erkennen. Verss. über die Einw. von KCy auf andere Farbstoffe gestatten den Schlufs, dafs auf der alkal. Natur des Giftes die Entstehung der Verbb. beruhe; die Ggw. der Cy-Gruppe verursacht jedoch einen Unterschied zwischen der Einw. des alkal. reagierenden KCy und derjenigen der übrigen Alkalien auf das Blut. (Vtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [N. F.] **27**. Hft. 2. April. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Mallmann, *Formaldehyd im Wein.* Ein neues Weinkonservierungsmittel „*Sterilisol*" besteht nach Vfs. Analyse aus Formaldehyd und Kochsalz. Sein Gebrauch bei der Weinbereitung ist nicht zulässig, da die Verwendung des Formaldehyds oder formaldehydhaltiger Stoffe zur Zeit nicht zur anerkannten Kellerbehandlung gehört, noch Formaldehyd und formaldehydhaltige Stoffe unter den erlaubten Mitteln aufgeführt sind. Bei dem Nachweise des Formaldehyds im Weine ist Vorsicht geboten, z. B. wird die ARNOLDsche Phenylhydrazinrk. auch durch den im Wein natürlich vorkommenden Acetaldehyd hervorgerufen. Auch die Rkk. der Vereinbarungen sind nicht ganz zuverlässig. Trotz Verwendung verschiedener Peptonmarken ist dem Vf. die Rk. C nicht gelungen. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 165—66. 15/5. [27/4.] Trarbach a. M.) WOY.

Karl Aschoff, *Über „Sterilisol".* Zu der Veröffentlichung von MALLMANN (s. vorst. Ref.) bemerkt Vf., dafs unter der Bezeichnung „Sterilisol" von demselben Fabrikanten sehr verschiedenartige Präparate in den Verkehr gebracht zu werden scheinen, fl. und feste. So war ein fl. Präparat eine ca. 2%ige Lsg. von dithionsaurem Natrium, ein anderes eine 2,4%ige Formaldehydlsg. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 181—82. 30/5. 27/5. Bad Kreuznach.) WOY.

H. S. Grindley und **Timothy Majonnier**, *Über Verluste beim Fleischkochen.* Die hauptsächlichen Zubereitungsweisen des Fleisches sind Kochen, Schmoren, Backen und Rösten. Bei den drei ersten Zubereitungen besteht der hauptsächlichst Gewichtsverlust des Fleisches im Fortgange von W., beim Rösten geht auch Fett verloren. Beim Backen ist der Verlust an Nahrstoffen am geringsten. Beim Kochen von Rindfleisch in W. gingen 3,25—12,67% der N-Substanz, 0,60—37,40% des Fettes, 20,04—67,39% der Mineralbestandteile der ursprünglich im Fleische

vorhandenen Substanz in die Brühe über. Beim Schmoren gingen 2,15% der N-Substanz und 3,07% der Mineralsubstanzen auf rohes Fleisch berechnet in das Schmorfett über. Das Fleisch wurde 2,3 mal fettreicher, als es vorher gewesen war. Beim Rösten traten 0,25—4,55% der N-Substanz, 4,53—57,49% des Fettes, 2,47—27,18% der Mineralbestandteile aus dem Fleische heraus. Rindfleisch, das zur Bereitung von Beefsteak oder Brühe gedient hat, verliert hierbei verhältnismäfsig nur wenig an Nährwert, wenn auch ein grofser Teil der Geschmacksstoffe entfernt sind. Fettes Fleisch verliert beim Kochen weniger W., N-Substanz und Asche, aber mehr Fett, als mageres Fleisch. Die Verluste steigern sich mit der Dauer der diesbezüglichen Behandlung und der Höhe der innegehaltenen Temperatur. Je gröfser das Fleischstück ist, desto geringer wird der Verlust. Selbst von demselben Fleischstücke entnommene Teilproben verhalten sich bezüglich der Verluste beim Kochen sehr verschieden. Ob man aber das Fleisch in k. oder w. W. ansetzt, hat auf die schliefsliche Zus. der Brühe nur geringen Einfluſs, sofern man bei 80—85° fertig kocht. Diese Schlufsfolgerungen sind durch ein aufserordentlich umfangreiches Analysenmaterial belegt. (Bulletin Nr. **141**. 1—91. 1904. Washington. U. S. Departement of Agricultur.) Woy.

Richard Kissling, *Tabakchemie.* Bericht über Fortschritte auf dem Gebiete der Tabakchemie aus den Jahren 1902 und 1903. (Chem.-Ztg. **28**. 453—54. 11/5.) Woy.

Medizinische Chemie.

Arthur R. Mandel, *Alloxurbasen bei aseptischem Fieber.* In Fällen von aseptischem Fieber zeigt die Kurve der mittleren täglichen Temperaturen in ihrem Verlaufe eine auffallende Übereinstimmung mit der Kurve für die Ausscheidung der Alloxurbasen. Wenn der Gehalt des Harns an Alloxurbasen wächst, fällt die Menge der Harnsäure und umgekehrt. Subkutane Injektion von 0,04 g *Xanthin* steigert bei einem Affen die Temperatur; ebenso Genufs von starkem Kaffee beim Menschen. (Amer. Journ. of Physiology **10**. 452—57. 1/3. Chem. Lab. of New-York Univ. and Bellevue Hospital. Medical College.) Krüger.

G. Vannini, *Beitrag zum Stoffwechsel bei Chlorose.* In der Mehrzahl der angestellten Stoffwechselverss. wurde nie N-Retention beobachtet, doch wurden die Gründe hierfür nicht erkannt. Die Fette, Kohlehydrate und Eiweifskörper werden vom Darm in völlig n. Weise resorbiert. Meistens ist auch das spezifische Gewicht, Menge, Acidität und molekulare Konzentration des Harnes konstant, während die Wasserbilanz innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt. Das Verhältnis der N-haltigen Bestandteile des Harnes, namentlich das von NH_3 u. Harnstoff, schwankt beträchtlich. Die Quantität der Ätherschwefelsäure ist meist n., die des neutralen Schwefels häufig vermehrt. Die Alkaliphosphate nehmen öfter auf Kosten der phosphorsauren Erdalkalien zu; vom P der Nahrung erscheint öfter ein gröfserer Teil in den Fäces als in der Norm. Die Menge der Pottasche und ihr Gehalt an Na, K, Mg und Ca ist normal; die gelegentlich beobachtete Störung der K- und Na-Bilanz ist vermutlich durch die Veränderungen des Flüssigkeitsaustausches zwischen Gewebe und Blut hervorgerufen. (Virchows Arch. **176**. 375—413. 2/6. Bologna. Ospedale Maggiore.) Neuberg.

Arnold Orgler, *Chemische Nierenuntersuchungen mit Berücksichtigung des histologischen Bildes.* Vf. hat die Vorgänge bei der „trüben Schwellung" und bei der „fettigen Degeneration" verfolgt. Bei beiden pathologischen Erscheinungen in der

Niere hat eine Verminderung der Trockensubstanz und eine durch Ansteigen des Amid-N-Quotienten gekennzeichnete Autolyse statt. Die häufig auftretenden, doppelbrechenden Körnchen sind kein Fett, sondern *Protagon*. Das Sichtbarwerden unter den beiden genannten pathologischen Bedingungen kann 2 Gründe haben. Entweder findet sich das Protagon in Verb. mit einem Zellbestandteil, der fortautolysiert wird, oder es kommt in der Norm gel. in der Zelle vor und scheidet sich bei Änderung der Lösungsbedingungen aus. Vielleicht kommen die anisotropen Körnchen auch durch Zusammenfluß feinster myelinogener Tröpfchen zu Stande. Jedenfalls verlaufen autolytischer Zellzerfall und Auftreten doppelbrechender Körnchen stets parallel. (VIRCHOWs Arch. **176**. 413—27. 2/6. Berlin. Chem. Lab. des Pathol. Inst.)

NEUBERG.

Pharmazeutische Chemie.

Friedrich Peters, *Pharmakologische Untersuchungen über Corydalisalkaloide.* Die Verss. wurden an Fröschen, Meerschweinchen, Kaninchen, Katzen u. Hunden ausgeführt. Die Corydalisalkaloide lassen sich nach ihrer pharmakologischen Wirkung in Gruppen einteilen, welche mit den chemischen Gruppen zusammenfallen (vergl. GADAMER, Arch. der Pharm. **240**. 19; C. **1902**. I. 529 und LIEBIGs Ann. **240**. 81; C. **1902**. I. 819). *Corytuberin* nimmt, wie chemisch, so auch pharmakologisch den anderen gegenüber eine Ausnahmestellung ein, indem es keine morphiumartige Narkose bei Fröschen hervorruft und das Herz nicht direkt angreift. Die anderen Alkaloide zeigen eine gewisse Verwandtschaft, da sie bei Fröschen morphiumartige Narkose und bei Warmblütern Schädigung der musculomotorischen Apparate des Herzens hervorrufen. Andererseits unterscheiden sie sich und lassen 3 Gruppen erkennen: *die Corydalingruppe* (*Corydalin*, *Corybulbin*, *Isocorybulbin*) mit Lähmung des Rückenmarkes; *die Corycavingruppe* (*Corycavin*, *Corycavamin*) mit Erregung motorischer Centren; *die Bulbocapningruppe* (*Bulbocapnin*, *Corydin*, *Corytuberin*) — wenigstens bei Fröschen — mit Steigerung der Reflexerregbarkeit. Durch die ihnen gemeinsamen Wirkungen stehen sie in naher Beziehung zu den Papaveraceenalkaloiden; den dort bestehenden Gruppen kann man zwei der hier vorhandenen anreihen, und zwar die Corydalingruppe der Morphingruppe u. die Bulbocapningruppe der Codeïngruppe, während die Corycavingruppe kein Analogon besitzt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 130—74. 5/5. Marburg a. L. Pharmak. Inst.)

KRÜGER.

A. Heffter, *Pharmakologie des Schwefels.* Nach der Hypothese von BUCHHEIM und KRAUSE bildet sich unter dem Einflusse des Alkali, der sich in den Darm ergießenden Sekrete aus S Schwefelalkali, das dann in den unteren Darmabschnitten durch CO_2 wieder zersetzt wird unter B. von H_2S. Nach Verss. des Vfs. vermag zwar Na_2CO_3-, nicht aber $NaHCO_3$-Lsg. aus S H_2S zu bilden. Da nun sowohl im Dünndarm wie im Dickdarm bei dem hohen Partialdruck an CO_2, das V. von Na_2CO_3 ausgeschlossen ist, so erscheint die genannte Hypothese zur Erklärung des Überganges von S in H_2S nicht hinreichend. Ein Teil des S wird zweifellos im Darme durch Bakterientätigkeit in H_2S übergeführt, hauptsächlich kommen aber bei diesem Vorgange bestimmte Eiweißkörper der Darmschleimhaut in Betracht (vgl. C. **1904**. I. 1014). Die Schleimhaut des Dünndarms von Hunden vermag sowohl in schwach alkalischer, wie schwach saurer Rk. bei Ggw. von Toluol oder von 2% NaF aus S reichliche Mengen von H_2S zu bilden. Auch Kochen der Schleimhaut mit W. hebt ihre Wirkung nicht auf; vielmehr zeigen sowohl das Filtrat, als auch die ungelösten Gewebstücke nach dem Erkalten dieselbe Rk. Entfernt man dagegen aus dem Filtrate durch Koagulation bei essigsaurer Rk. die

Eiweifskörper, so ist es inaktiv geworden. In allen Fällen wirkungslos erweist sich die von Muskelschichten freie Schleimhaut des Magens. Die feine Verteilung des S spielt beim Übergange in H_2S eine grofse Rolle: die B. von H_2S ist bei Anwendung von Schwefeltinktur erheblich gröfser als bei Gebrauch von gepulvertem S. Auch direkt in die Blutbahn eingeführter S (Sulfur praecipit. mit 0,8%iger NaCl-Lsg. fein verrieben) bildet bei Kaninchen H_2S; die Atemluft enthält H_2S, u. die Tiere sterben unter akuten Erscheinungen der H_2S-Vergiftung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 175—82. 5/5. Bern. Inst. f. med. Chem. u. Pharmak. der Univ.) KRÜGER.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Hydrargyrum anilinicum*, $(C_6H_4NH_2)_2Hg$, weifses, geruch- und geschmackloses, aus mkr. Nadeln bestehendes, in W. unl. Pulver, wird zur Behandlung der Syphilis empfohlen. — *Neuronal* wird das Bromdiäthylacetamid genannt, welches nach SCHULTZE u. FUCHS hochgradige hypnotische Wirkung besitzt. — *Percutilan* wird eine leicht resorbierbare Salbengrundlage der Wollwäscherei und -kämmerei in Döhren b/Hannover genannt. — *Prävalidin* ist im wesentlichen eine mit Percutilan hergestellte, 10%ige Kampfersalbe. (Pharm. Zeitung **49**. 460—61. 1/6.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. A. Mierz, *Untersuchung über die Variation der an Kristallen beobachteten Winkel, speziell von Kalium- und Ammoniumalaun.* Vf. beschreibt die Einrichtung eines *Goniometers*, mittels dessen man einen wachsenden Kristall direkt in der Fl. beobachten kann. Das Instrument kann mit Vorteil auch zu vielen anderen Unterss. (Beobachtung zerfliefslicher Kristalle, Lösungserscheinungen, Brechungsexponenten fester Platten und Fll., Winkel isomorpher Mischungen) verwendet werden. Bezüglich der genaueren Beschreibung dieses umgekehrten Fernrohrgoniometers, bei dem der unten angebrachte Kristall in der Lsg. hängt, u. der mit demselben gewonnenen kristallographischen Beobachtungen mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. f. Kristall. **39**. 220—78.) ETZOLD.

G. Melczer, *Über Libethenit.* Vf. konstatierte das rhombische System (0,960 ± 0,002 : 1 : 0,703 ± 0,001). (Z. f. Kristall. **39**. 288—93.) ETZOLD.

L. Brugnatelli, *Über den Titanolivin der Umgebung von Chiesa im Val Malenco; ein Beitrag zur Kenntnis des Titanolivins.* Seither wurde der Titanolivin einfach als Ti-haltiger Olivin betrachtet, nur LACROIX neigte zur Annahme des monoklinen Systems. Vf. entdeckte reichlich Knollen und derbe MM. in dem serpentinartigen Malencogestein, begleitet von Olivin, Antigorit, Magnetit, Klinochlor, diopsidähnlichem Pyroxen und Kalkspat. ANELLI fand Zus. I. oder nach Abzug der zu Fe_2O_3 äquivalenten Menge von Magnetit 2.

	SiO_2	TiO_2	MgO	FeO	MnO	Fe_2O_3	F	H_2O	Summe
1.	35,86	4,78	45,50	10,05	Sp.	1,08	Sp.	1,57	99,84
2.	36,86	4,78	45,50	9,57	Sp.	—	Sp.	1,57	98,28.

Demnach ist also $R^{IV}O_2 : RO : H_2O = 1{,}06 : 2 : 0{,}14$. Das Mineral sieht dem Pyrop höchst ähnlich, D^{18}. 3,20—3,26. Optisch gelangte Vf. zu denselben Resultaten wie LACROIX, Brechung und Doppelbrechung sind sehr stark. Das Mineral ist also monoklin. Gesetzmäfsige Verwachsungen mit Olivin sind nicht selten. Verwitterungsprodd. sind Antigorit u. Diopsid. Chemische Zus., Verwitterung und

wahrscheinlich auch die äußere Gestalt bedingen eine große Ähnlichkeit zum Olivin, doch kann an dem monoklinen Charakter kein Zweifel bestehen, so daß sich Titanolivin und Olivin verhalten wie der Klinohumit und Chondrodit zum Ilmenit. Zum Schluß wird auf die große Ähnlichkeit mit dem F-freien, aber Be-haltigen Humitmineral SCHÄFERs vom Allalingebiet hingewiesen. (Z. f. Kristall. **39**. 209—19.) ETZOLD.

Julius Thomsen, *Die in einigen grönländischen Mineralien enthaltenen Gase.* Ein grönländischer Flußspat, der Fluoride der seltenen Erden enthält, gibt beim Erhitzen eine auffallende Glüherscheinung und Entw. von He. (Vidensk. Selsk. Overs. **1898**. I. 69; C. **98**. I. 656.) Vf. hat nun die Zus. der entwickelten Gase näher untersucht und neben H_2, He, CO und KW-stoffen auch CO_2 gefunden, das von der Zers. von beigemengtem Eisencarbonat herzurühren scheint. 1000 g Mineral gaben 800 ccm Gas, davon 715 ccm CO_2. Behandeln mit HCl, HNO_3 und beiden SS. drückt die Gasentw. herunter auf 41—42 ccm CO_2-freies Gas. Die He-Menge bleibt dabei unverändert 24—27 ccm pro kg Mineral. Ebensowenig drückt Schmelzung mit KOH oder Behandlung mit konz. H_2SO_4 u. dgl. die He-Ausbeute herab. Das Mineral zeigt auch die Glüherscheinung unverändert. Ist das He also gebunden, so ist die Bindung außerordentlich fest. Andere grönländische Mineralien, die seltene Erden enthalten, Steenstrupit, Eudialyt und ein Silikat aus Ivigtut geben wohl erhebliche Mengen Gas ab, aber das Gas enthält keine Spur He, ebensowenig ein beim Erhitzen blau fluoreszierender grüner, englischer Flußspat. (Dansk. Vidensk. Selsk. Forhandl. **1904**. [2] 53—57.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Stahl, *Kristallisierte Schlacke.* In den Schachtofenschlacken der Seigerhütte bei Hettstedt zeigen sich seit einigen Jahren Drusen mit Würfeln von fast 2 cm Seitenlänge, deren Substanz keine Spaltbarkeit, muscheligen Bruch, Härte 6, D^{16}. 3,05, schwarze Farbe u. die unten angegebene Zus. besitzt. Vor dem Lötrohr schmolz das Pulver nicht, gab in Borax die Fe-Rk., in der Phosphorsalzperle noch das Kieselsäureskelett. Die Formel $R_2^{I}O, 2\,R^{II}O, 3\,R_2^{III}O_3, 20\,SiO_2$ (nahezu ein Singulosilikat) führt auf kein pyrogenetisches Mineral.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	ZnO	MgO	NiO	Na_2O	K_2O	Cu_2, Ni, S	Pb, As
35,80	9,34	24,50	21,50	4,00	2,74	0,19	1,36	0,85	0,43	Sp.

(Berg.-Hüttenm.-Ztg. **63**. 273—74.) ETZOLD.

G. Cesàro, *Spesifisches Merkmal undurchsichtiger Mineralien.* Die elektrische Leitfähigkeit einer Anzahl Mineralien wurde in der Weise untersucht, daß dieselben als Widerstände vor eine Glühlampe geschaltet wurden; die (qualitativ geschätzte) Abnahme der Leuchtintensität diente als Maß der *Leitfähigkeit der Minerale.* Hierbei ergab sich: Nichtleitend sind alle durchsichtigen Mineralien, Silikate, Sulfosalze, Oxyde (außer Magnetit); leitend sind undurchsichtige einfache Körper, Amalgame, Sulfide, Arsenide, Antimonide, Telluride. S-Verbb. sind schlechter leitend als die entsprechenden Sb- u. Te-Verbb.; so ist $CoAs_2$ ein sehr guter Leiter, CoSAs ein ziemlich schlechter. Vf. gibt ferner Beispiele für die ungleiche Leitfähigkeit in der Richtung verschiedener Achsen, sowie für den Einfluß der Kristallform und der Beimischung fremder Bestandteile; ein Gehalt an Ag erhöht die Leitfähigkeit von Bleiglanz. Im blauen Allophan konnte die von LESPINEUX beobachtete Ggw von metallischen Cu-Blättchen bestätigt werden. Betreffs der einzelnen untersuchten Mineralien muß auf das Original verwiesen werden. (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 115—22. 30/3. Lüttich.) MITTASCH.

A. Ditte, *Über die Bildung der Vanadiumminerale in der Natur.* Vf. legt dar, daſs man sich die B. der Vanadiumminerale, insbesondere der wichtigsten derselben, der bleihaltigen, ohne Schwierigkeiten erklären könne, wenn man die Wirkung der im Erdinneren unter einem mehr oder weniger hohen Druck zirkulierenden k. u. h. Gewässer betrachte. Im Erdinneren nehmen diese Gewässer Vanadium auf, indem sie die verschiedenen Gesteine der Erdrinde angreifen, treffen dann, nachdem sie sich mit Vanadinsäure oder mehr oder weniger l. Vanadaten beladen haben, mit den Bleimineralen zusammen und verwandeln dieselben zum Teil in Bleivanadat. Letzteres ist ein Bestandteil der verschiedenen Minerale, in denen sich das vorher in den Gesteinen verstreute Vanadium konzentriert hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1303—8. [31/5.*].) DÜSTERBEHN.

E. Düll, *Über die Eklogite des Münchberger Gneiſsgebietes.* Der Münchberger Gneifs ist ein Granit, der die jüngeren paläozoischen Schichten überlagert u. von Diabasen durchsetzt wird. Der Glimmergneifs ist Granit mit wenigen oder keinen Resorptionserscheinungen. Der Hornblendegneifs ist an Resorptions- und Umkristallisationsprodd. reicher Granit. In beiden sind Einlagerungen von Eklogit und demselben verwandtem Amphibolit vorhanden. Eklogit und Amphibolit sind durch Metasomatose älterer Massengesteine (Tiefengesteine u. Diabase) entstanden; als solche Muttergesteine kommen namentlich Gabbronorite in Frage. Die lange währende Umbildung begann mit einer Saussuritisierung der Feldspate und der Umwandlung von Pyroxen in Amphibol. Die kognaten Amphibolite sind die Grenzformen gröſserer Eklogitlinsen oder das Umbildungsprod. kleinerer äquivalenter Einlagerungen im gneifsartigen Granit. Die Eklogite setzen sich zusammen aus Granat, Pyroxen, Disthen, schwach pleochroitischem bis farblosem Amphibol, Quarz, Glimmer und Rutil. Von verschiedenen Eklogiten und ihren Bestandteilen werden Analysen angeführt; neu ist die des Eklogits von Unterpferdt (1.) (Granat, diallagähnlicher Pyroxen, Disthen, grüner Amphibol, Quarz, farbloser Glimmer, Rutil, Magnetkies), sowie des Granats aus dem Silberbacher Eklogit (2.) (Omphacit, Granat, Disthen, Quarz).

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Summe
1.	50,42	0,46	18,40	0,94	5,72	Sp.	11,00	10,77	0,13	2,80	100,64
2.	39,99	—	24,75	2,55	12,65	Sp.	7,71	12,54	—	—	100,19.

(Inaug.-Dissert. München **1902**. 92 SS. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

F. Garrigou, *Kolloidaler Zustand der Metalle in den Mineralwässern; natürliche Oxydasen, ihre therapeutische Wirkung.* In der alten Mineralquelle von Eaux-Bonnes lieſsen sich durch Dialyse verschiedene Arten von organischen Stoffen trennen, nämlich Kristalloide u. Kolloide. Der gröſste Teil der im W. vorhandenen Schwermetalle war in den Stoffen letzterer Art enthalten u. konnte bei der Analyse nur nach dem Zerstören der organischen Substanz durch Glühen nachgewiesen werden. Seitdem hat Vf. für die Analyse auf Metalle die Rückstände vorher geglüht, dabei aber stets auf Vermeidung von Verlusten durch Verflüchtigung von Metallen geachtet. Die kolloidalen, organischen Substanzen stellen Verbb. mit Metallen vor, die zur Klasse der von TRILLAT, LUMIÈRE, CORNEVIN beschriebenen Oxydasen gehören; letztere sind klinisch von A. ROBIN und BORDET abgehandelt worden. Vf. legt nun die Rolle dar, welche die in den kolloidalen Mineralwasserbestandteilen vorhandenen Metalle bei der therapeutischen Anwendung der Mineralwasser spielen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1067—68. [23/4.*].) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

J. König und **H. Krüss**, *Erläuterungen zur Feststellung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten mittels des Diaphanometers.* Bei näherer Prüfung der mit dem Diaphanometer (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 7. 122; C. **1904**. I. 832) erhaltenen Ergebnisse fiel es auf, dafs die Zahlen für die Lichtdurchlässigkeit der sehr stark getrübten, bezw. der sehr stark gefärbten Fll. nicht in dem Verhältnis zum Gehalt abnehmen, als dieses bei den verdünnteren Fll., bezw. den Fll. mit geringerem Gehalt an Schwebestoffen und Farbstoffen der Fall ist. Es lassen die verdünnteren, trüben Lagg. verhältnismäfsig bedeutend weniger Licht durch, als die konzentrierteren Lagg. Das kommt daher, dafs konzentriertere Lagg. wie eine dicke Milchglasplatte wirken, d. h. selbstleuchtend werden. Schon die unterste Schicht wird zum Teil selbstleuchtend, und zwar um so mehr, je konzentrierter sie ist, und dieser Vorgang setzt sich durch die ganze Flüssigkeitshöhe fort. Deshalb tritt durch die Flüssigkeitssäule bei trüben Fll. viel mehr Licht hindurch, als nach dem Absorptionsgesetz für klare Fll. erwartet werden kann, und zwar um so mehr, je konzentrierter die trübe Fl. ist. Die Abweichungen in den beobachteten und berechneten Werten für trübe oder sehr stark gefärbte Fll. beeinträchtigen aber die Anwendung und allgemeine Bedeutung des Diaphanometers nicht wesentlich, denn bei denselben Messungen mit dem Instrument erhält man auch stets untereinander vergleichbare Werte und erhielt auf diese Weise bedeutend sicherere und brauchbarere Werte, als nach bisherigen Verff. erzielt werden konnten. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 7. 587—90. 15/5.) Woy.

H. Gerber u. P. Wieske, *Allerlei praktische Erfahrungen mit der Acidbutyrometrie.* (Schlufs von Milch-Ztg. 33. 273; C. **1904**. I. 1620.) Von allen Schüttelvorrichtungen ziehen Vff. unbedingt das Saggausche Modell vor. Werden die Butyrometer im Stative hin und her getragen, so empfiehlt sich die Verwendung einer aufsetzbaren Schutzleiste nach Siegfeld.

Bezüglich der Flocken- u. Zapfenb. haben Vff. beobachtet, dafs eine bestimmte Gesetzmäfsigkeit für ihre B. nicht nachweisbar ist. Als Ursachen gelten Verwendung zu starker S., so dafs Siegfeld Schwefelsäure nur der D. 1,80 nimmt. Zu schwache S. veranlafst aber nicht durch genügende Lag. der Eiweifskörper auch Flocken und Zapfen. Ferner Einwirkung der H_2SO_4 auf den Amylalkohol. Man mische gut und verwende die Reagenzien in der Reihenfolge S., Milch, A. Fast regelmäfsig erhält man Flocken-, Scheibchen- oder Zapfenb., wenn man die Proben mehrmals mit dazwischenliegender Erwärmung im Wasserbade centrifugiert; gleichzeitig nimmt die Fettschicht an Ausdehnung zu. Die höchste Zunahme des Fettes war 0,1%. Umgekehrt können Zapfen, die beim ersten Centrifugieren entstanden sind, manchmal durch nochmaliges kräftiges Schütteln und Centrifugieren beseitigt werden. Die Fettschicht soll nach Hesse bei Unters. salzhaltiger Fll. eine dunkle Färbung annehmen. Vff. konnten selbst bei 6% NaCl-Zusatz eine Störung nicht beobachten. Eine nicht unwesentliche Rolle scheint der Gummi bei der Zapfenb. zu spielen. Man vermeidet sie, indem man die rissigen Enden und Kanten jedesmal vor dem Gebrauch abschneidet. Zwischen technischer und chemisch reiner H_2SO_4 hat sich bei der Verwendung ein wesentlicher Unterschied nicht bemerkbar gemacht. (Milch-Ztg. 33. 321—23. 21/5. Zürich.) Woy.

H. N. Mc Coy, *Ionisationskonstanten des Phenolphtaleïns und die Anwendung desselben als Indikator.* Wie Stieglitz ausgeführt hat (vgl. Amer. Chem. J. 25. 1112; C. **1904**. I. 210), behalten auch nach Annahme der chromophoren Indikator-

theorie OSTWALDs Darlegungen über die Empfindlichkeit der Indikatoren ihre Geltung, nur mit der Modifikation, daſs die beobachtete Ionisationskonstante eine abgeleitete Konstante, nämlich das Prod. der Gleichgewichtskonstante zwischen der wahren und der Pseudosäure in die wahre Ionisationskonstante des Indikators ist. Den Ausgangspunkt vorliegender Unters. bildete die Beobachtung, daſs beim Titrieren von Na_2CO_3-Lsgg. mit Phenolphtaleïn als Indikator die Menge der zur Entfärbung erforderlichen S. von der Menge des Indikators mit abhängt, daſs also ein Gleichgewichtszustand existiert, in welchem die Konzentration des Phenolphtaleïns einer der maſsgebenden Faktoren ist. Für Phenolphtaleïn als eine schwache S. gilt die Gleichung $\hat{H} \cdot Q = K_1 \cdot L$ (H u. Q die Konzentrationen des H-Ions u. des Anions, L die der nicht dissociierten Verb.), woraus sich weiter unter Hinzunahme der Gleichung für die Dissociation des W. ($H' \cdot OH' = K_{H_2O}$) die Beziehung $L \cdot OH/Q = K_{H_2O}/K_1 = K$ ergibt.

Um den Wert dieser Konstanten K und K_1 festzustellen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen, von denen folgender zum Ziele führte: Um eine bestimmte und bekannte OH'-Konzentration herzustellen, wurde NH_3 in Ggw. von NH_4Cl benutzt und hierzu eine gewisse Menge verd. Phenolphtaleïnlsg. gegeben. Kolorimetrisch wurde dann mit Hilfe einer Vergleichslsg. die Menge des gebildeten Salzes ermittelt und hieraus (in hier nicht näher zu beschreibender Weise) die Ionisationskonstante berechnet. Die einzelnen Versuchsreihen geben in guter Übereinstimmung den Mittelwert $K = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$, woraus nach der Formel $K_1 = K_{H_2O}/K$ die eigentliche Ionisationskonstante $K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-11}$ folgt. In einer $^1/_{100}$-n. NaOH-Lsg. ist $L = 1{,}6 \cdot 10^{-3} Q$, oder die Hydrolyse = 1,6%.

Reines Phenolphtaleïn wurde folgendermaſsen hergestellt: Das käufliche Prod. mit 1,5 Volumen k. Methylalkohol mehrere Stunden behandelt, filtriert, mit k. Methylalkohol gewaschen, der leichtgefärbte Rückstand in h. Methylalkohol gel. und die Lsg. stark eingedampft; beim Abkühlen, Schütteln (und Impfen) weiſse Kristalle der reinen Substanz. Da schon kleine Mengen A. bleichend auf eine verd. alkoh. Lsg. des Phenolphtaleïns wirken, wurden nur 0,05 ccm einer $^1/_{10}$-n. alkoh. Lsg. benutzt, die mit den anderen Stoffen zusammen eine $^1/_{20\,000}$-n. Lsg. gaben; bei so starker Verdünnung tritt die bleichende Wirkung nicht ein. Die maximale Löslichkeit in W. ist ca. $^1/_{10\,000}$-n.

Mit Hilfe der gefundenen K berechnet Vf. weiter den Genauigkeitsgrad, mit welchem Säuren oder Basen von bekannten Ionisationskonstanten titriert werden können. Von den Resultaten dieser Berechnung können hier nur einige wiedergegeben werden: Säuren wie die Fettsäuren, deren Konstanten zwischen $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ und $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ schwanken, können (in Übereinstimmung mit der Erfahrung) mit analytischer Genauigkeit titriert werden. Von organischen Basen kann man nur solche mit Konstanten über 10^{-8} mit Phenolphtaleïn genügend genau titrieren, also Diäthylamin, Dipropylamin, Coniin und Piperidin, während eine Anzahl anderer Amine geringere Genauigkeit ergeben. Bei NH_3 mit der Konstante $0{,}023 \cdot 10^{-5}$ beträgt der Titrationsfehler 4%. — Für denselben Analysenfehler bei der Titration einer Base und einer S. muſs allgemein das Verhältnis der Ionisierungskonstanten der Base und der S. dasselbe sein wie das der Minima der mittels des Indikators nachweisbaren Konzentrationen von OH' und H'; dieses Verhältnis beträgt bei Phenolphtaleïn = 80.

Da mit Phenolphtaleïn OH' noch in einer Konzentration von 10^{-6} nachgewiesen werden kann, so muſs es mit einer $^1/_{10}$-n. Na-Acetatlsg. ($OH' = 10^{-5}$) Rotfärbung geben; der beobachtete Farbton stimmt mit dem berechneten überein. Man kann auf kolorimetrischem Wege rasch mit einiger Annäherung die Affinitätskonstante von Säuren berechnen, welche schwach hydrolysierte Salze bilden. Frisch he

gestellte $^1/_{10}$-n. $NaHCO_3$-Lsg. ($OH' = 3 \cdot 10^{-6}$) muſs, wie KÜSTER tatsächlich beobachtet hat, auf Phenolphtaleïn alkal. reagieren.

Zum Schluſs behandelt Vf. die Erscheinung der Bleichung von Phenolphtaleïn durch einen groſsen Überschuſs von Alkali. Diese beruht darauf, daſs das rote Salz eine äuſserst schwache S. ist, die durch einen groſsen Überschuſs einer starken Base in ein weiſsgefärbtes Salz derselben übergehen kann. Eine Übersicht über die möglichen Umwandlungen geben die folgenden Formeln I. für das feste, farblose Phenolphtaleïn (Lakton), II. das rote Phenolphtaleïnsalz (chinoide Gruppe), III. das weiſse Phenolphtaleïnsalz (ein Carbinolderivat):

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\C\end{matrix}>O$ $(\overset{\|}{C}_6H_4OH)_2$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\C=C_6H_4=O\end{matrix}$ $\overset{|}{C}_6H_4OH$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}COONa\\C-OH\end{matrix}$ $(\overset{\|}{C}_6H_4ONa)_2$

Die Rkk., welche zum Gleichgewicht führen, sind beim Bleichungsvorgange analoge wie bei der B. des roten Salzes, jedoch mit dem Unterschiede: Bei der B. des roten Salzes ist die Gleichgewichtskonstante klein und die Ionisierungskonstante groſs; bei der B. des farblosen Salzes dagegen verhält es sich umgekehrt. Im ersteren Falle ist die B. der tautomeren Form ein augenblicklicher, im zweiten ein langsam verlaufender Vorgang. (Amer. Chem. J. **31**. 503—21. 17/5. [Jan.] Chicago. Kent Chemical Laboratory.) MITTASCH.

Heinrich Brunner, *Zur quantitativen Bestimmung der Chlorate, Bromate und Jodate.* Vf. trägt seiner gleichlautenden Veröffentlichung (Schweiz. Wchschr. Pharm. **42**; C. **1904**. I. 1622) nach, daſs die Verwendung des Persulfats nicht nötig zu sein scheint, da sich die Reduktion der Chlorate etc. auch schon allein bei Ggw. von Aldehyd, A. und Glycerin u. a. vollzieht. Ob die Reduktion eine vollständige ist, prüft Vf. noch. (Schweiz. Wchschr. Pharm. **42**. 237. 30/4. Lausanne. Chem. Lab. der Univ.) WOY.

Fritz von Konek, *Natriumperoxyd in der qualitativen organischen Analyse; ein einfacher Ersatz der Lassaigneschen Stickstoffprobe.* (Vergl. Z. f. angew. Ch. **16**. 516; C. **1903**. II. 217) Na_2O_2 kann zu einem leichten Nachweis aller organischen Elemente auſser H und O dienen. Vf. benutzt dickwandige Nickel- oder Stahlzylindertiegel, deren innerer Durchmesser ca. 2 cm beträgt (oben wie unten), und die mit aufschraubbarem Deckel versehen sind; letzterer ist in der Mitte durchlocht; in diese Öffnung paſst eine mindestens 10 cm lange Nickel- oder Stahlröhre, von 1—2 mm Innenweite, zum Einwerfen des glühenden Zünddrahtes. Man bringt 5—10 g trockenes Na_2O_2 in den Tiegel, gibt eine gute Messerspitze der zu prüfenden organischen Substanz hinzu, die aufs feinste gepulvert sein muſs, rührt mit einem Drahte so lange, bis innige Durchmengung erreicht, schraubt den Deckel auf, stellt den Tiegel in eine Schale mit k. W. u. zündet, indem man ein Stückchen im Teclu rotglühend gemachten Eisendraht durch die Röhre auf das Peroxydgemisch fallen läſst; die Verbrennung geht explosionsartig vor sich, ein Herausschleudern von Substanz durch die Einfallröhre wurde jedoch nicht beobachtet. Alsdann entfernt man den Deckel, stellt den Tiegel in ein entsprechend höheres Becherglas u. zers. den Inhalt durch laues W.; diese Lsg. wird zu den qualitativen Rkk. verwendet. C gibt CO_2, die als Na_2CO_3 fixiert ist. Man weist CO_2 direkt nach, oder man versetzt einen Teil der alkal. Fl. mit $BaCl_2$; ein starker, voluminöser Nd. zeigt Kohlenstoff an, während Na_2O_2 für sich zers. mit $BaCl_2$ bloſs leichte Trübungen gibt. Der Stickstoff aller Körper wird zu N_2O_5 oxydiert, die durch die Diphenylaminrk. nachgewiesen wird. Bei leichtflüchtigen Verbb. läſst man einige Tropfen auf das im Tiegel befindliche Na_2O_2 fallen, durchmischt rasch

und streut, um der Zündung sicher zu sein, eine Messerspitze einer indifferenten, kohlenstoffreichen Substanz, z. B. Zucker, Kampfer, Naphtalin, auf und bringt zur Explosion. Beim direkten Nachweise der N_2O_5 aus N stören jedoch die Halogene insofern, als sie mit Na_2O_2 Halogenate geben, und diese mit Diphenylamin oder Brucinschwefelsäure ähnliche Farbenrkk. zeigen, wie N_2O_5. In der oxydierten M. sind daher vor der Prüfung auf N_2O_5 die Halogenate fortzuschaffen. Entweder macht man einige ccm der alkal. Nitrathalogenat haltigen Fl. salzsauer, fügt tropfenweise Jodkalium zu, bis nach dem Wegkochen des abgeschiedenen Jods ein erneuter Zusatz keine Gelbfärbung mehr verursacht, fällt die Halogenide durch Silbersulfat und prüft das Filtrat auf N_2O_5, oder man reduziert die Halogenoxysäuren durch überschüssige SO_2 zu Halogeniden, fällt diese mit überschüssigem Silbersulfat und reagiert im Filtrate des Halogensilbers auf Nitrat. S wird glatt zu SO_3, P zu P_2O_5 oxydiert. Die Halogene werden in obiger Weise nachgewiesen. Seltener vorkommende Elemente, As, Se, Te, B, Sb sind nach der Verbrennung mit Na_2O_2 in der alkal. Fl. als Arseniate, Seleniate, Tellurate, Borate und Antimoniate zu suchen und nachweisbar. Schwermetalle bleiben als Oxyde oder Hydroxyde in der alkal. Lsg. suspendiert, werden abfiltriert und bestimmt. (Z. f. angew. Ch. **17**. 771—74. 10/6. [9/2.] Budapest. Technol. Lab. der Chem. Reichsanstalt u. Central-Vers. Station.) Woy.

K. K. Järvinen, *Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.* Neubauer hat die bei der P_2O_5 als Ammoniummagnesiumverb. sich abspielenden Rkk. eingehend studiert u. gefunden, daſs P_2O_5 normal als das Dimagnesiumammoniumphosphat nur fällt, wenn während der Ausscheidung niemals NH_3 im Überschuſs vorhanden ist. Um diese Bedingung zu erfüllen, fällt Vf. in folgender Weise: man macht die P_2O_5 enthaltene Lsg. schwach ammoniakal., so daſs dieselbe eben deutlich nach Ammoniak riecht. Lakmoid kann beim Neutralisieren zu Hilfe genommen werden. Bei einer P_2O_5-Menge von 0,2 g auf 100 ccm schadet ein Überschuſs von 2 ccm 2,5%igen Ammoniaks nicht. Die neutralisierte Lsg. läſst man langsam unter Umrühren in ein Glas flieſsen, welches eine vollkommen neutrale Mischung von Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid enthält. Für je 0,1 g P_2O_5 braucht man 10 ccm einer Mischung von 102 g Magnesiumchlorid und 53 g Ammoniumchlorid auf 1 Liter, d. h. eine $^1/_1$-n. Lsg. von beiden. Der Nd. scheidet sich langsam und grobkristallinisch aus und nimmt das freie Ammoniak der Lsg. auf, so daſs dieselbe nach der Ausfällung nicht nach Ammoniak riecht. Sollte dies doch der Fall sein, so war die ursprüngliche Lsg. zu stark ammoniakal., und man erhält bis 3% der P_2O_5-Menge zu hohe Resultate. Man fügt zuerst sehr langsam etwa 0,5%iges NH_3 zu, bis die Lsg. stark nach NH_3 riecht, zuletzt $^1/_2$ des Vol. 10%iges NH_3 u. filtriert nach 2 Stunden. Vf. zieht es vor, das Filter zu trocknen und getrennt vom Nd. zu veraschen. (Z. f. anal. Ch. **43**. 279—82. Mai. Helsingfors. Agrikulturchem. Labor. der Univ.) Woy.

Carl Stolberg, *Über die Trennung des Calciums von dem Magnesium.* Die Trennung von Ca und Mg nach der Oxalatmethode gibt zweifellos bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaſsregeln und doppelter Fällung sehr genaue Resultate, nimmt aber viel Zeit in Anspruch. Erheblich schneller und ebenfalls sehr genau gelingt die Trennung nach einer neuen, vom Vf. ausgearbeiteten Methode. Man führt die Lsg. des Ca und Mg in einer Platinschale in Sulfat über, raucht die überschüssige H_2SO_4 ab, nimmt mit ein wenig W. unter Umrühren auf, so daſs $MgSO_4$ in Lsg. geht, gibt dann Methylalkohol zu, der mit 10 Vol. % abs. Äthylalkohol versetzt ist. Dieses Alkoholgemisch nimmt $MgSO_4$ völlig auf, läſst $CaSO_4$ aber ungelöst zurück. Nach wenig Minuten wird das Calciumsulfat auf ein quantitatives Filter gebracht

und nun mit einer Lsg. von 5 Vol. absoluten A. in 95 Vol. Methylalkohol gut ausgewaschen. Das Calciumsulfat wird bei 105° getrocknet, das Filter für sich verascht und nach Zugabe von H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das Mg-haltige alkoh. Filtrat wird, um bei dem Verdampfen des A. die Abscheidung wasserärmerer Sulfate zu verhindern, welche sich nur schwer und trübe lösen, direkt mit W. verd., bis zur Verjagung des A. auf dem Wasserbade erhitzt und dann weiter behandelt wie bei der Oxalatmethode, oder die darin enthaltene Schwefelsäure wird als Bariumsulfat abgeschieden u. hieraus MgO berechnet. (Z. f. angew. Ch. 17. 741—44. 3/6. u. 769—71. 10/6. Erlangen.) Woy.

v. **Feilitzsch**, *Über eine neue Methode der Eisenbestimmung im Grundwasser.* Vf. benutzt die zuerst von Lottermoser nachgewiesene Eigenschaft der Watte, Schwermetalle aus wss. Lagg. auszuscheiden. Gewöhnliche Verbandswatte wird mit eisenfreier HCl. und dest. W. völlig eisenfrei gewaschen. Man stopft mit dieser Watte ein Filterröhrchen 5 cm hoch, feuchtet die Watte mit dest. W. an und bringt 100 ccm des zu untersuchenden W. zur Filtration, saugt etwas Luft durch und gießt schließlich 10 ccm angesäuerte Rhodankaliumlsg. auf. Um den kolorimetrischen Vergleich zu ermöglichen, wäscht man die so behandelte Watte mit dest. W. aus, fängt aber das Filtrat nicht früher ab, als bis die Rotfärbung an der untersten Schicht der Watte zu erkennen ist. Alsdann fängt man 20 ccm Filtrat auf, die bis zu einem Eisengehalt von 2,5 mg pro Liter W. alles im Filter vorhandene Eisen enthalten u. direkt zum kolorimetrischen Vergleiche dienen können. Zur Abhaltung von Eisenoxydflocken ist es häufig ratsam, ein Vorfilter von Glaswolle oder Asbest anzuwenden. (J. f. Gasbel. 47. 502—3. 4/6. 1904. [8/10. 1903.*] Braunschweig.) Woy.

Otto Foerster, *Mangantrennung.* Bei seinem Untersuchungsgange für Bodenanalysen (Chem.-Ztg. 28. 36; C. 1904. I. 691.) schied Vf. das Mangan durch Persulfat ab. Er hat aber inzwischen beobachtet, daß diese Abscheidung durch die Ggw. von Phosphorsäure stark beeinträchtigt wird, worauf von anderer Seite noch nicht aufmerksam gemacht worden ist. Und zwar gibt die Phosphorsäure dermaßen auffällig Veranlassung zur B. von Permanganat, daß die Mn-Best. nur nach vorheriger Abscheidung der Phosphorsäure zu genauen Resultaten führt. Bei der Bodenanalyse beseitige man P_2O_5, wenn Mn nicht bestimmt werden soll, durch Hg oder Sn, wenn das Mn auch bestimmt werden soll, durch Bleiacetat oder nach der Molybdänmethode. Bei Anwendung von Hg, Sn oder Blei kann in saurer Lsg. durch Persulfat oder in alkal. oder ammoniakal. durch dieses oder H_2O_2 gefällt werden; bei Anwendung der Molybdänmethode empfiehlt sich die Fällung durch H_2O_2 aus ammoniakal. Lsg. und Auswaschen des Nd. mit verd Ammoniak. Das Filtrat ist stets nochmals auf Mn zu prüfen. Wird die Fällung des MnO_2 aus saurer Lsg. vorgenommen, so können Eisen und Tonerde gleichzeitig abgeschieden werden durch Zuführung von Phosphorsäure, Ammoniak und Essigs. zu der bereits erkalteten Fl. Zur Trennung des MnO_2 von Eisen und Tonerde nach Fällung aus alkal. oder ammoniakal. Fl. kann nach dem Erkalten mit Salpeters. schwach angesäuert werden, sofern kein überschüssiges H_2O_2 zugegen ist. (Chem.-Ztg. 28. 457—59. 11/5. Dahme. Landw.-Vers. Station.) Woy.

O. Brunck, *Metallanalyse.* Bericht über Fortschritte des Jahres 1903. (Chem.-Ztg. 28. 511—14. 28/5.) Woy.

Francesco Spallitta, *Modifikation der Gmelinschen Reaktion zum Nachweis*

des Gallenfarbstoffs. 15 ccm der auf Gallenfarbstoff zu prüfenden Fl. werden mit 5 ccm 50%iger HNO_3 in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade gleichmäfsig erwärmt: bei 35—50° wird die ursprünglich gelbliche oder grünliche Fl. dunkler grün, bei 55° blau, bei 60° violett, bei 65° rot, bei 70° orange und bei 80° gelb. (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 91—92. 21/5. [12/5.] Palermo. Physiol. Lab. der Univ.) KRÜGER.

André Kling u. **Marcel Viard**, *Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole der Fettreihe.* Die von den Vff. ausgearbeitete Methode beruht auf der ungleichen Widerstandsfähigkeit der 3 Alkoholgruppen gegen Hitze. Während die tertiären Alkohole bereits beim Kp. des Naphtalins in 2 Mol. ungesättigter KW-stoffe zerfallen, tritt diese Zers. bei den sekundären Alkoholen erst beim Kp. des Anthracens ein; die primären Alkohole endlich sind bei der letztgenannten Temperatur noch unzers. Wenn man also nach dem Verf. von V. MEYER die DD. eines A. zunächst im Naphtalin- und darauf im Anthracendampf bestimmt, so kann man, je nachdem ob die DD. eine n. ist, oder halb so hoch wie die theoretische ausfällt, ohne weiteres auf die Zugehörigkeit des betreffenden A. zu den primären, sekundären oder tertiären Alkoholen schliefsen. Diese Methode ist bei den primären Alkoholen bis zu den Gliedern C_7, bei den sekundären Alkoholen bis zu den Gliedern C_9 u. bei den tertiären Alkoholen bis zu den Gliedern C_{12} anwendbar. Die höheren Glieder sind entweder zu schwer flüchtig oder zers. sich unregelmäfsig. Die aromatischen Alkohole folgen dieser Regel nicht. Beim ersten Gliede einer jeden Reihe von sekundären u. tertiären Alkoholen ist der Zerfall bei den angegebenen Temperaturen noch kein vollständiger, und erst beim zweiten Gliede erreicht die DD. die Hälfte der theoretischen. Allylalkohol schliefst sich in seinem Verhalten den primären Alkoholen an; ebenso scheinen die Glykole derjenigen Klasse von Alkoholen zu folgen, deren Gruppe die unbeständigste von den beiden im Glykol enthaltenen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1172—74. [9/5.*].) DÜSTERBEHN.

Ludwig Storch, *Zur Kenntnis der Indopheninreaktion.* Vf. teilte bisher die Ansichten F. W. BAUERS (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1244; C. **1904**. I. 1296) bezüglich der Indopheninrk. Die Erwärmung der Fl. aber, die durch das Zufügen der Lsgg. eintritt, liefs Vf. später vermuten, dafs die Erscheinung lediglich eine Wärmeentw. sei. Tatsächlich gelingt die Rk., wenn man zur Mischung von Bzl. und isatinhaltiger H_2SO_4 tropfenweise H_2O zusetzt; etwas mehr W. verwandelt den prächtig blauen Ton in einen rotvioletten. Denselben Erfolg erzielt man durch gelindes Erwärmen der Mischung ohne H_2O-Zusatz. Auch bei der LAUBENHEIMERschen Rk. (Phenanthrenchinon mit Thiotolen in Ggw. von H_2SO_4) wirkt Wärme förderlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1961. 28/5. [2/5.] Prag. Deutsche techn. Hochschule.) VOLLAND.

H. Henriet, *Bestimmung des atmosphärischen Formaldehyds.* Die Best. wurde in der Weise ausgeführt, dafs die durch Glaswolle filtrierte Luft zuerst ein auf 250° erhitztes, mit einer Mischung von Glaswolle und rotem HgO gefülltes U-Rohr von 3 cm Durchmesser und darauf mit Kalilauge gefüllte Waschflaschen passierte, welch letztere sowohl die freie CO_2 der Luft, als auch die durch Oxydation des Formaldehyds gebildete zurückhalten. Durch eine gesonderte Best. wurde sodann die Menge der freien atmosphärischen CO_2 ermittelt und aus der Differenz der beiden Werte der Formaldehydgehalt berechnet. Direkte Verss. bestätigten die Brauchbarkeit der Methode. Da nach GAUTIER die Luft, abgesehen vom Formaldehyd, auch Benzol-KW-stoffe enthalten soll, prüfte Vf. das Verhalten von Bzl gegenüber 250° h. HgO u. konstatierte, dafs hierbei keine B. von CO_2 erfolgt. Di

atmosphärische Ameisensäure reagiert zwar auch mit dem HgO, doch ist deren Ammoniakverb., wie Vf. später zeigen wird, in solch geringer Menge in der Luft enthalten, daſs sie auf das Resultat der Formaldehydbest. keinen merklichen Einfluſs ausübt. Der Formaldehydgehalt der n. Luft beträgt 2—6 g pro 100 cbm, während der Ozongehalt bekanntlich nur 1—3 mg ausmacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1272—74. [24/5.*].) DÜSTERBEHN.

Thomas Macara, *Eine schnelle und genaue volumetrische Bestimmung der Kohlensäure.* Der Zersetzungskolben des Carbonats wird mit dem Carbonat und CO_2-freiem W. beschickt. Der doppelt durchbohrte Stopfen trägt einen Einlauftrichter und ein U-förmig gebogenes Rohr, das die entwickelte CO_2 in einen mit k. gesättigter $Ba(OH)_2$-Lsg. und Phenolphtaleïn beschickten Kolben überführt. Dieser zweite Kolben trägt noch einen Sicherheitsaufsatz, dessen Schleife durch Ätzbarytlsg. abgesperrt ist. Man läſst durch den Tropftrichter S. in den ersten Kolben, kocht auf und läſst die entweichende CO_2 unter kräftigem Schwenken durch die Ätzbarytlsg. aufnehmen, löst dann die Verb. mit dem U-Rohr und gibt durch das Einleitungsrohr so viel verd. HCl (1 : 5) zu, daſs die freie Alkalität eben verschwindet, fügt nochmals 2—3 ccm Ätzbarytlsg. zu, schüttelt zur Absorption etwa frei gewordener CO_2, spült jetzt auch die Lauge aus der Schleife in den Kolben und neutralisiert genau mit $^1/_{10}$-n. HCl, worauf man das gebildete $BaCO_3$ mit Methylorange als Indikator weitertitriert. (The Analyst **29**. 152—53. Mai.) WOY.

John McDowall, *Volumetrische Bestimmung von Cyanwasserstoff.* Vf. bestimmt HCN in Cyaniden titrimetrisch mit einer ammoniakalischen $CuSO_4$-Lsg.; der Übergang zur Farblosigkeit ist sehr scharf, die Ggw. von Cl ist ohne Einfluſs. Die Methode wird zur Prüfung des für die Goldgewinnung nach dem Cyanidverfahren gebrauchten KCN empfohlen. (Chem. News **89**. 229. 13/5. Lima.) MITTASCH.

Ach. Grégoire u. **J. Hendrick**, *Zum Nachweis von Antifebrin.* Bekanntlich wird Antifebrin vielfach benutzt, um bei der Einführung von Rindvieh die Wirkung der Tuberkulinimpfung zu verdecken. Zum Nachweise seiner Darreichung kocht man nach MÜLLER den Harn mit $^1/_4$ seines Vol. konz. HCl und schüttelt mit Ä. aus. Diese Arbeitsweise hat infolge der starken Einw. des HCl viele Unzuträglichkeiten im Gefolge. Vff. haben gefunden, daſs man den Harn direkt nach Ansäuerung mit Phosphorsäure ausschütteln kann. Aus dem äth. Auszuge verjagt man nach Zugabe von etwas W. den Ä., kocht jetzt erst kurze Zeit mit $^1/_4$ Vol. konz. HCl, gibt nach dem Abkühlen 1 ccm gesättigtes Carbolwasser zu und einige Tropfen Chlorkalklösung. Das aus dem Antifebrin übergegangene p-Aminophenol gibt eine Rotfärbung, die bei Zugabe von konz. NH_3 in Blau übergeht. Diese Rk. ist gegen reines p-Aminophenol noch bei 1 : 10 Mill. empfindlich, in unreiner Lsg., wie im vorliegenden Falle aus Harn noch bei 1 : 100000. Sie tritt bei Verabreichung von Antifebrin schon nach einer Stunde sehr kräftig ein, beginnt nach 8 Stunden schwächer zu werden, war nach 24 Stdn. verschwunden. Bei gleicher Arbeitsweise läſst sich im äth. Auszuge des Harns auch Salicylsäure mit der Eisenrk. nachweisen, sei es, daſs sie als solche oder als Salol oder als andere Salicylverb. gegeben wurde. (Bull. de l'Assoc. belge des chim. **18**. 94—96. Februar. [18/1.].) Gembloux.) WOY.

L. Rosenthaler, *Eine titrimetrische Zuckerbestimmung.* Die vom Vf. ausgearbeitete Methode beruht darauf, daſs die reduzierenden Zucker bei der Oxydation durch alkal. Kupferlsg. in SS. übergehen, und daſs somit bei dieser Rk. ein Teil des Alkalis der Kupferlsg. durch die aus dem Zucker entstandene S. neutralisiert

wird. Man titriert einen Teil der alkal. Kupferlsg. mit Normalsäure einmal für sich und einen gleichen Teil, nachdem die Reduktion durch den Zucker erfolgt ist. Die benutzte Lsg. enthält 175 g kristallisiertes Kupfersulfat, 75 g Glycerin, 125 g citronensaures Natrium, 100 g 15%ig. NaOH zu 1 l. Man filtriert die Lsg. nach mehrstündigem Stehen auf dem Dampfbade oder mehrtägigem Stehen vom freiwillig ausgeschiedenen Cu_2O ab. Zur Titerstellung der alkal. Kupferlsg. filtriert man 30—40 ccm durch einen Goochtiegel, wäscht mit 150 ccm W. nach, gibt unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator einen Überschuſs von n. S. zu, hält über freier Flamme 10 Minuten im Sieden, fügt n. Alkali bis zur Rotfärbung und dann einen Tropfen n. Säure bis zum Verschwinden dieser Färbung hinzu. Zur Zuckerbest. hält man 5 ccm der etwa 1%ig. Lsg. mit 20 ccm W. und ca. 30 ccm Kupferlsg. 5 Min. im Sieden, filtriert durch einen Goochtiegel und verfährt mit dem Filtrat, wie bei der Titerstellung 1 ccm Säuredifferenz = 0,0225 g wasserfreier Dextrose oder Lävulose. Verss., das Verf. auf Harn anzuwenden, sind bisher verunglückt. (Z. f. anal. Ch. **43**. 282—85. Mai. Straſsburg i. E. Pharm. Inst.) Woy.

H. Tervooren, *Die Anwendung der Saccharosebestimmung nach Clerget im Fabriklaboratorium.* Die Saccharosebest. nach Clerget geschieht in der Weise, daſs die zu untersuchenden Rohzuckerprodd. einmal direkt und ein zweites Mal nach Inversion polarisiert werden; aus den beiden so erhaltenen Werten wird nach einer bestimmten Formel der Saccharosegehalt berechnet. Um festzustellen, ob diese Methode auch in Java anwendbar ist, wurde der Einfluſs der in Betracht kommenden Nichtzuckerstoffe auf die Polarisation untersucht; gleichzeitig wurden Verss. über die zweckmäſsigste Art der Reinigung der Prodd. vor Ausführung der Polarisationsbestst. angestellt, und schlieſslich wurden verschiedene Prodd. auſser auf optischem auch auf chemischem Wege auf ihren Saccharosegehalt untersucht. Die Verss. haben ergeben, daſs die Clergetsche Methode bei gebührender Berücksichtigung der Temperatur einwandfreie Resultate ergibt, und ihre Anwendung demgemäſs in zweifelhaften Fällen für die Fabrikationskontrolle dringend anzuraten ist. Prodd., die so rein sind, daſs sie durch neutrales Bleiacetat völlig entfärbt werden, klärt man zweckmäſsig mit diesem Reagens u. führt dann die Polarisation in der gebräuchlichen Weise aus. Sehr unreine Stoffe behandelt man mit basischem Bleiacetat; um den Einfluſs des überschüssigen Bleiessigs auf die gel. Fruktose aufzuheben, macht man in diesem Fall das Filtrat mit Essigsäure schwach sauer und polarisiert, nachdem man auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt hat. (Mededeelingen van het proefstation voor suikerriet in West-Java „Kagok“ te Pekalongan Nr. 71. 32 Seiten. Sep. v. Vf.) Henle.

Raymond Ross, *Zur Analyse von Marmeladen.* Zum Nachweis, ob eine Marmelade durch Zusatz von ausgepreſstem Fruchtfleisch einer anderen Frucht verfälscht ist, benutzt Vf. die Best. des Holzfasergehaltes des in W. unl. Teils der Marmelade. Man kocht etwa 100 g Marmelade mit 500 ccm W. eine Stunde lang, filtriert mit der Saugpumpe durch Leinwand, wäscht mit 250 ccm sd. W. aus, entfernt sorgfältig event. Kerne, trocknet den Rückstand 24 Stdn. am Wassertrockenschranke und bestimmt in der Trockensubstanz die Holzfaser. Vf. kochte hierzu 0,5 g der Trockensubstanz mit 50 ccm einer Schwefelsäure von 5 Gew.-% und 75 ccm W. ½ Stunde lang, unter Herst. des alten Vol. durch alle 10 Min. wiederholtes Zugieſsen von sd. W. Nach Filtration durch Leinwand und Auswaschen mit sd. W. wurde der Rückstand mit 50 ccm Lauge von 5 Gew.-% NaOH 75 ccm W. ebenso gekocht, durch Leinen filtriert und bis zum Aufhören der alkal. Rk. gewaschen. Der getrocknete Rückstand betrug bei dieser Arbeitsweise für Äpfel 9,4—14,0%, Pflaumen 12,5%, Rüben 13,4—16,0, Himbeeren 58—68%, Brombeeren

33,0%, Gichtbeeren 33—37%, Stachelbeeren 54,0%, Aprikosen 20,8—28%, Erdbeeren 40,3—45,0%, Kirschen 11—14%, Damascenerpflaumen 8,3—10,4%. Da praktisch als Zusatz nur Äpfel, vielleicht noch Rüben in Betracht kommen, so drückt sich bei der Mehrzahl der Früchte eine derartiger Zusatz durch eine Erniedrigung des Gehaltes des in W. unl. Teils an Holzfaser aus. (The Analyst **29**. 142—44. Mai. [3/2.].) Woy.

M. Siegfeld, *Über die Fettbestimmung im Käse.* Nach einer Zusammenstellung der bisher über Unters. von Käse erschienenen Arbeiten, unter denen die Ergebnisse der ausführlichen Arbeit von Windisch (Arbb. Kais. Ges.-A. **14**. 506; C. **98**. II. 932) kurz wiedergegeben werden, berichtet Vf. über eine vergleichende Prüfung der zur Fettbest. im Käse vorhandenen Methoden. Die Extraktionsmethode erfordert vorherige Trocknung des Käses nach sehr sorgfältiger Verreibung mit Seesand. Nach sechsstündiger Extraktion mufs die Käse-Sandmischung nach abermaligem Trocknen nochmals gründlich zerrieben u. dann noch 2—3 Stdn. extrahiert werden, wodurch noch 0,13—0,57% Fett in Lsg. gingen. Magermilchkäse werden aber auch so nur unvollständig ausgezogen. Die HCl-Methode führt Vf. in der Weise aus, dafs er 3—5 g Käse in einem kleinen Kolben in 10 ccm HCl, D. 1,125, unter Erhitzen über freiem Feuer löst, die Fl. in einen Gottliebcylinder übergiefst, mit Ä. nachspült, den Ä. auf 25 ccm ergänzt, tüchtig schüttelt, 25 ccm PAe. zugibt, wieder schüttelt, nach 2-stünd. Stehen die Ätherfettlsg. bis auf 1,5—2 ccm abhebert, nun aber nochmals mit 25 ccm Ä. + PAe. durchschüttelt und wieder abhebert. Die jetzt noch verbleibenden Fettmengen können auch bei sehr fettreichem Material völlig vernachlässigt werden. Man verdampft den Ä., trocknet und wägt. Bei dieser Ausführungsweise geht HCl nur in Spuren in die äth. Lsg. Die Anwendung von H_2SO_4 an Stelle von HCl bietet nur Nachteile. Das Lösen des Käses mit NH_3 nach Gottlieb geht langsamer und nicht so vollständig vor sich, als wie mit HCl, so dafs die HCl-Methode der Gottliebschen vorzuziehen ist. Die ursprüngliche Fassung des Gerberschen Verf. hat dem Vf. keine befriedigenden Zahlen geliefert. Unter Benutzung der vorgeschriebenen Korrektur von 0,5% Fett und Ablesen des mittleren Meniskus erhielt Vf. zu hohe Werte. Das Verf. läfst sich auf folgende Weise in eine handliche, praktisch brauchbare Form bringen. Man wägt etwa 5 g in einem Kölbchen ab, löst durch etwa 2 Min. langes Erhitzen mit 10—12 ccm H_2SO_4, D. 1,5, über freier Flamme, spült die Lsg. mit gleicher H_2SO_4 in ein Butyrometer über und spült mit so viel S. nach, dafs diese bis etwa in der Mitte in der Skala steckt, gibt jetzt 1 ccm Amylalkohol zu, schüttelt gut durch, erwärmt auf 60—70° und centrifugiert 5—6 Minuten. Abzulesen ist der untere Meniskus. Eine Korrektur fällt fort. Bei Magerkäse tritt zwischen den Schichten eine Tropfenbildung ein, die ein genaues Ablesen unmöglich macht. Für die Praxis ist die HCl-Methode die beste. (Milch-Ztg. **33**. 289—92. 7/5. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) Woy.

P. Wieske, *Verbesserte Fettbestimmungsmethode für Käse mit Dr. N. Gerbers Acidbutyrometrie.* Die von Siegfeld (s. vorst. Ref.) angegebene Abänderung des Gerberschen Verf. für die Fettbest. im Käse ist für die Molkereipraxis infolge des nötigen Überspülens zu umständlich. Bei folgender Arbeitsweise wird auch dieses Überspülen erspart. Im 5 ccm-Becherchen mit Gummizapfen werden etwa 4—5 g Käse abgewogen u. in das am verengten Hals verschlossene Produktenbutyrometer entleert, unter Umständen mit Hilfe eines Drahtes, das Butyrometer mit dem durchbohrten Gummizapfen mit Becherchen am unteren Ende verschlossen und durch den oberen kleinen Zapfen verd. H_2SO_4, D. etwa 1,500, bis ungefähr zum Skalenteil 60 eingegossen. Das wieder verschlossene Butyrometer wird in ein 70

bis 80° h. Wasserbad eingestellt, nach 15 Minuten kräftig geschüttelt, event. nochmals erwärmt und geschüttelt, bis völlige Lsg. erfolgt ist. Man läfst auf 60° abkühlen, setzt dann erst Amylalkohol zu u. mischt gründlich durch. Die weitere Behandlung in der Centrifuge, im Wasserbade und beim Ablesen geschieht wie früher. Abzulesen ist der untere Meniskus. Geht die Lsg. des Käses mit S. vom D. 1,5 zu langsam vor sich, so gibt man ein oder mehrere ccm S., D. 1,820, zu. Über D. 1,600 soll man aber nicht hinausgehen. Aus dem Amylalkohol geht immer etwas in die Fettschicht über, so dafs man für Fettkäse $^1/_2$%, für halbfetten Käse $^1/_4$% abzuziehen hat, um ein möglichst angenähert richtiges Resultat zu erhalten. Die genaue Korrektur beträgt für die Ablesung 1—3: 0,0, 4—10: 0,1, 11—16: 0,2, 17—23: 0,3, 24—30: 0,4, 31—36: 0,5, 37—40: 0,6. (Milch-Ztg. **33**. 353—54. 4/6. Zürich. Dr. N. Gerbers Molkerei.) Woy.

J. Huwart, *Studie über das Unverseifbare in Ölen und Fetten.* Vf. bespricht zunächst eingehend die bisher üblichen Methoden zur Isolierung des Unverseifbaren aus Selen und Fetten, die Verff. von Allen u. Thomson, Ritter, Bull, P. Neff, Fahrion, Bömer u. Shukoff, die sämtlich als ungenau zu bezeichnen sind. Geeigneter ist folgendes Verf.: Man verseift 5 g Öl mit 10 ccm einer alkoh. 20%ig. KOH mindestens $^1/_2$ Stunde am Rückflufskühler, neutralisiert den gröfsten Teil des überschüssigen KOH, aber nicht völlig, mit n. HCl, gieſst die noch w. flüssige Seife, unter mehrmaligem Ausspülen mit 35 ccm w. W., in eine Dekantierschale, fügt 15 ccm reines konz. Glycerin, D. 1,26, hinzu, mischt gut durch u. läfst abkühlen. Man extrahiert alsdann sofort mit 50 ccm Ä., u. nachdem 1—3 Min. durchgeschüttelt, nachdem sich die Schichten vollständig getrennt und die wss. Schicht abgelassen worden, gieſst man die Ä.-Lsg. in einen 300—400 ccm-Kolben, spült noch mit 20—30 ccm Ä. den Scheidetrichter aus und wiederholt noch einmal die Extraktion mit Ä. Nach vorsichtigem Abdestillieren desselben auf dem Wasserbade fügt man zu der nur einige ccm betragenden Fl. noch 1 Tropfen Phenolphtaleïn und einige Tropfen einer alkoh. 3%ig. KOH, um noch die letzten Spuren von der ersten Verseifung entgangenem Fett zu verseifen, gibt dann einige Gramm fein gestofsenes Glas hinzu, um die B. einer kompakten M. zu verhindern, destilliert den Rest des Ä. ab, trocknet den Rückstand noch 2—$2^1/_2$ Stunden im Ofen bei 95—100° u. behandelt ihn dann mit 40—50 ccm wasserfreiem Ä. oder PAe., Kp. unter 80°. Nach 12 Stunden filtriert man über ein völlig trockenes, entfettetes, Filter, wäscht mehrmals mit Ä. nach, verdunstet schliefslich sehr langsam auf dem Wasserbade und trocknet den Rückstand $1^1/_2$—$2^1/_2$ Stunden bei 100°. — Diese Methode vermeidet die Extraktion fremder Substanzen mit dem Unverseifbaren, weil sie nur völlig wasserfreien Ä. verwendet und die Ggw. von W. auch bei der Lsg. der Seifen ausschliefst. Vf. isolierte nach diesem Verf. aus Öl von:

	Unverseifbares		Unverseifbares
Lotta molva	1,02—1,07	*Oliven*	0,7 —0,8
Merlangus virens . . .	0,88—0,99	*reiner Butter*	0,33—0,44
Clupea sprattus	1,362	*Margarine*	0,65
Lanina carnubica . . .	1,51—1,66		

Das Unverseifbare besteht zum gröfsten Teil aus *Cholesterin* (75—85%) u. aus anderen bisher nur unvollständig studierten Substanzen. Die Best. des Cholesterins im Unverseifbaren kann genau genug durch Überführung in seinen Essigester und Ermittlung der gebundenen Essigsäure geschehen, doch mufs in Bezug hierauf wie überhaupt die Einzelheiten auf das Original verwiesen werden. Auch gewisse Farbenrkk. von Ölen sind nach Vf. auf das Unverseifbare, bezw. das Cholesterin zurückzuführen. (Les Corps gras industriels **30**. 194—95. 15/1. 210—11. 1/2. 22

bis 229. 15/2. 242—43. 1/3. 258—59. 15/3. 274—75. 1/4. 290—91. 15/4. 306—7. 1/5. und 322—23. 15/5. Station de recherches maritimes d'Ostende.) ROTH-Breslau.

M. Siegfeld, *Über den Nachweis von Butterverfälschungen mit Hilfe der Phytosterinacetatprobe.* Vf. hat Verss. zur Prüfung angestellt, wie weit das Phytosterinacetatverf. von BÖMER (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 1018; C. **1903**. I. 59) zum Nachweis von Butterverfälschungen brauchbar ist. Die inzwischen von anderer Seite vorgeschlagenen Abänderungen haben sich nicht bewährt, so dafs die Originalvorschrift immer noch die beste Ausbeute liefert. Das Ergebnis der Unters. gipfelt darin, dafs man von den beiden am häufigsten vorkommenden Verfälschungen der Butter, der mit Margarine u. Palmin (Kokosfett) bei Anwendung von 50 g Substanz noch 10% Fremdfett durch den F. das Phytosterinacetats nachweisen kann. Geringere Zusätze haben für die Praxis keine Bedeutung. (Z. f. Unters. Nahr-Genufsm. **7**. 577—85. 15/5. Milchwirtsch. Inst.) WOY.

F. Morrschöck, *Über den Nachweis von Kokosfett in Schweinefett.* MECKE hat (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 8; C. **1904**. I. 758) einen Zusatz von Kokosfett zu Schweineschmalz durch Unters. der alkoh. Ausschüttlung nachgewiesen. Vf. hat gefunden, dafs reines Schweineschmalz nur wenig in A. l. ist, u. dafs dieser lösliche Teil im Gegensatz zum ursprünglichen Schmalz eine bedeutend höhere Jodzahl, eine auffallende +-Refraktion und annähernd gleiche Verseifungszahl, also ungefähr die Zus. des Lardöls besitzt. Bei Zusatz von Kokosfett zeigt das vom A. aufgenommene Fett eine im Gegensatz zur ursprünglichen Mischung höhere Verseifungszahl, dagegen niedrigere Jodzahl und —-Refraktion. Der MECKEsche Nachweis von Kokosfett in Schweinefett verdient daher grofse Beachtung. Bei Butterfett liegen andere Verhältnisse vor, über die Vf. später berichten wird. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 586—87. 15/5. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) WOY.

Walter Busse, *Notiz, betreffend den Nachweis von Bombay-Macis im Macispulver.* Vf. hat (Arbb. Kais. Ges. A. **12**. 651; C. **96**. II. 189) ein einfaches Verf. zum chemischen Nachweis von Bombay-Macis angegeben. Man taucht mit alkoh. Macisauszuge behandelte Filterpapierstreifen in h. Barytwasser. Hierbei wird bei Ggw. von Bombay-Macis der Papierstreifen ziegelrot, bei reiner Banda-Macis der untere Teil des Streifens blafs-rötlich, der obere bräunlich-gelb. Die Rk. tritt noch bei 2,5% Bambay-Macis scharf und sicher ein. Die Papierstreifen früherer Verss. haben ihre charakteristischen Färbungen nunmehr über 8 Jahre unverändert bewahrt. Die bei Anwendung h. 1%ig. Kaliumchromatlsg. in Ggw. von Bombay-Macis erhaltene intensive Braunfärbung der Extraktzone ist gleichfalls unverändert geblieben. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 590—91. 15/5. [1/4.] Berlin.) WOY.

F. Seiler und **A. Verda**, *Zur Reaktion des Harns mit Phosphormolybdänsäure.* COURAND hat (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 344; C. **1904**. I. 1450) als Rk. für Kryogenin im Harn Blaufärbung mit Phosphormolybdänsäure angegeben. Vff. haben nun (Chem.-Ztg. **27**. 1121; C. **1904**. I. 55) gezeigt, dafs ganz allgemein Aminogruppen mit diesem Reagens eine Blaufärbung geben. Da Harn fast regelmäfsig Spuren von Aminokörpern enthält, so dürfte die von COURAND allein dem Kryogenin zugeschriebene Rk. nicht charakteristisch sein. Das Kryogenin liefert als m-Benzaminosemicarbazid vermutlich bei seiner Zers. im Körper Aminogruppen, welche die Rk. der erst erwähnten Aminokörper verstärken werden. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **42**. 238. 30/4.) WOY.

Louis C. Maillard, *Über die Entstehung der Indoxylfarbstoffe und die Be-*

stimmung des Harnindoxyls. (*Eine Entgegnung an Herrn A. Ellinger und Herrn J. Bouma.*) (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 20; C. **1904**. I. 906.) Aufser dem polemischen Inhalt enthält die Arbeit folgende Punkte. Es ist durchaus zur Entfernung färbender Verunreinigungen erforderlich, den Chloroformauszug des mit OBERMEYERS Reagens behandelten Harnes erst mit kaltem W., dann mit NaOH 1 : 1000 zu waschen. Ferner besteht Vf. auf seiner Ansicht, dafs der blaue Farbstoff zwar dem Indigotin nahe verwandt, aber wegen gröfserer Löslichkeit in $CHCl_3$ und der 1891 von H. ROSIN entdeckten Fähigkeit, sich bei saurer Rk. zum Teil in Indirubin umzulagern, davon deutlich verschieden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 437—54. 3/5. [9/4.] Paris. Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine.) NEUBERG.

Philip Schidrowitz, *Zur Bestimmung des Morphins in Opium.* Die Methode, nach welcher das Opium im Grofshandel hinsichtlich seines Morphingehaltes bewertet wird, wird geheim gehalten. Nach dem folgenden Verf. erhielt Vf. Zahlen, die mit den nach der geheim gehaltenen Handelsmethode erhaltenen und dem Vf. bekannt gegebenen Zahlen recht gut übereinstimmten. Man läfst 6 g Opium mit 6 ccm W. $^1/_4$ Stunde in einer Schale stehen, verreibt dann die M. gut, spült sie in ein gewogenes 100 ccm-Erlenmeyerkölbchen über, bringt dann das Gewicht von Opium und W. auf 54 g, schüttelt 5 Minuten recht kräftig, läfst eine Stunde stehen und schüttelt dann abermals, filtriert durch ein 10 ccm-Filter in ein gewogenes 100 ccm-Erlenmeyerkölbchen genau 42 g ab. Zu diesem Filtrat gibt man genau 2 g einer Lsg. von 50 g Na-Salicylat in 100 ccm W. zu, schüttelt etwa $^1/_2$ Minute und filtriert 36 g ab. Hierzu gibt man 15 ccm Ä. und 5,2 ccm eines Gemisches von 17 g NH_3 der D. 0,960 und 83 g W. Man schüttelt kräftig 20 Minuten lang und läfst dann 24 Stunden bei 12° stehen. Nunmehr gieſst man den Ä. so weit wie möglich durch ein 8 ccm-Filter ab, gibt nochmals 15 ccm Ä. zu, schüttelt, gieſst den Ä. ab und dann die ganze Fl. aufs Filter. Flasche und Filter wäscht man dreimal mit 5 ccm Ä. gesättigtem W., und zwar so, dafs man je 3 ccm in die Flasche gibt, 2 ccm aber direkt aufs Filter. Das Filter drückt man schliefslich zwischen Filterpapier ab und trocknet es zusammen mit den im Kölbchen verbliebenen Kristallen bei 55° und bringt dann die geringe Menge dem Filter anhaftender Kristalle in das Fläschchen. Die Kristalle löst man in 25 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 und titriert mit $^1/_{10}$-n. Alkali zurück, Methylorange als Indikator. Die verbrauchte Anzahl ccm $^1/_{10}$-n. S. $\times$ 0,7575 $+$ $^1/_{18}$ dieses Betrages $=$ Prozent Morphin. (The Analyst **29**. 144—48. Mai. [2/3.] WOY.

E. Léger, *Mitteilung über Versuche mit einfachen Drogen. Nux vomica. — Fabae Ignatii. — Ipecacuanha. — Chinarinde.* (Vergl. C. **1904**. I. 1460.) 1. Bei der Unters. auf den Alkaloidgehalt von Nux vomica wird eine bestimmte Gewichtsmenge (12 g) des bei 100° getrockneten Pulvers der Droge mit einem Gemenge von 20 ccm Chlf. und 100 ccm offizinellem Ä. (D. 0,721) gemischt und dann mit 5 ccm einer Mischung gleicher Teile NH_3 und destilliertem W. versetzt. Man schüttelt tüchtig, läfst unter häufigem Schütteln 3 Stdn. stehen, filtriert 80 ccm der Chlf.-Ä.-Mischung (entsprechend 8 g des Pulvers von Nux vomica) ab, schüttelt das Filtrat nacheinander mit 25, 15 und 10 ccm einer Mischung von 2 ccm HCl in 48 ccm destilliertem W. aus, vereinigt die sauren Lsgg. in einem 2. Scheidetrichter und fügt 50 ccm obiger Chlf.-Ä.-Mischung hinzu, dann einen Überschufs von NH_3, und schüttelt von neuem. Die wss. Fl. wird in den ersten Kugeltrichter übergefüllt, dann nochmals mit Chlf.-Ä. geschüttelt und die Lsg. der Alkaloide in der letztgenannten Mischung wiederum mit 2 ccm W. geschüttelt und davon getrennt. Der Rückstand, der beim Verdampfen der Chlf.-Ä.-Lsg. verbleibt, wird bei 100°

getrocknet und gewogen. Er soll bei der angewandten Menge der Droge ca. 2,5% betragen. — 2. An Stelle von Chlf. und Ä. kann man auch in einem Perkolator eine Mischung von 4 ccm NH_3, 16 ccm absol. A., 130 ccm Ä., und zwar 180 ccm davon auf 12 g Nux vomica-Pulver, verwenden. Nach 12 Stdn. wird filtriert und destilliert, und schliefslich der Rückstand im sd. Wasserbade und dann bei 100° im Luftbade eingetrocknet; die letzten Spuren von W. entfernt man mit Hilfe eines Luftstromes. Der Rückstand wird mit 12 ccm einer Lsg. von 1 ccm HCl in 14 ccm W. im geschlossenen Kolben im Wasserbade erhitzt, wobei die Fettsubstanzen, die schmelzen, auf den Rand des Gefäfses verteilt werden und nach dem Erkalten daselbst haften bleiben. Man filtriert durch ein kleines Faltenfilter 10 ccm ab und verfährt dann, wie es bei der Chinarinde weiter unten (4. Verf.) angegeben wird. — Ignatiusbohnen (12 g getrocknetes Pulver) werden wie Nux vomica mit Chlf. und Ä. behandelt. Man soll mindestens 2,5% Gesamtalkaloide erhalten. Sie sind mitunter an Alkaloiden reicher als die Brechnufs.

Ipecacuanha untersucht Vf. nach 2 Methoden. Bei der ersten operiert man mit Ä.-Chlf., wie bei Nux vomica, nur dafs man eine Lsg. von 2 ccm NH_3 in 8 ccm W. zusetzt, die Digerierungsdauer auf 1 Stde. reduziert, das Pulver mittels 10 ccm W. sammelt und 100 ccm (= 10 g Pulver) filtriert. Die unterste Grenze an Gesamtalkaloiden soll 2 g betragen. Bei dem 2. Verf. geht man genau so vor, wie beim Extrahieren der Nux vomica nach der daselbst angegebenen zweiten Methode.

Für die Chinarinde werden 4 Methoden angegeben. Bei dem 1. Verf. behandelt man das Pulver wie im 2. Falle bei Nux vomica, nur dafs man 6 g davon verwendet, welches man 12 Stdn. mit 150 ccm der Ä.-A.- und NH_3-Mischung agitiert und 120 ccm abfiltriert (= 5 g Pulver). Das Filtrat wird dann nach der unten zu erwähnenden 4. Methode weiter behandelt. — 2. Die gleiche Menge des Pulvers wird 4 Stdn. lang mit 120 ccm Chlf. und 5 ccm NH_3 maceriert; mit 100 ccm des Filtrats verfährt man wie unter 4. angegeben. — 3. 6 g Chinarindenpulver werden mit einer Mischung von 2 g calc. MgO, 1 ccm Kalilauge und 3 ccm W. verrieben und nach 2 Stdn. mit 150 ccm Chlf. am Rückflufskühler erschöpft (1 Stde. lang); 120 ccm des Filtrats behandelt man weiter nach 4. — 4. Dieses Verf. beruht auf der Methode von Prollius. 6 g des Pulvers werden mit ammoniakal. A. (6 ccm NH_3, 24 ccm A. von 90°) 1 Stde. lang maceriert, dann mit 120 ccm Ä. (D. 0,721) geschüttelt und 6 Stdn. unter wiederholtem Schütteln mit der Mischung zusammenbelassen. Es werden 120 ccm (= 4,8 g des trockenen Pulvers) abfiltriert, das Filtrat der Dest. unterworfen; der Rückstand, der gut getrocknet werden mufs, wird mit 12 ccm einer Lsg. von 1 ccm HCl in 14 ccm aufgenommen und die Lsg. filtriert unter Zurückhalten der Harzbestandteile. 10 ccm des Filtrats werden dann mit 20 ccm Chlf. u. 4 ccm einer aus gleichen Teilen NH_3 u. W. bestehenden Lsg. im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die die Alkaloide enthaltende Chlf.-Lsg. wird abgeschieden, die NH_3-Lsg. nochmals mit 20 ccm Chlf. ausgeschüttelt und ebenso die vereinigten Chlf.-Lsgg. noch mit etwas destilliertem W. gewaschen. Das Chlf. wird abdestilliert, nachdem es vorher noch filtriert war, der Rückstand bei 100° getrocknet (bis zur Gewichtskonstanz) und gewogen. Das Gewicht, mit 25 multipliziert, gibt den Prozentgehalt an Alkaloiden. — Eine Chinarinde guter Qualität lieferte nach Methode 1. 7,44%, nach 2. 7,96%, nach 3. 7,4% und nach 4. 8,36% an Gesamtalkaloiden. Vf. gibt dem 4. Verf. den Vorzug. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 479—84. 15/5. [12/4.*] Pharm. Ges.) Proskauer.

Karl Schorlemmer, *Beitrag zur Gerbstoffbestimmung*. Über die Filtration der Lösungen „kalt- und klarlöslicher Extrakte". Vf. hat in verschiedenen kaltl. und klarll. *Quebracho-*, *R-Catechu-*, *Mimosa-D-* und *Mangroveextrakten* das Cal. und gleichzeitig die Korrekturgröfse für das Filtrierpapier Schleicher und

SCHÜLL Nr. 605, extrahart, 18½ cm Durchmesser, bestimmt und gefunden, daſs die erste Filtration weit langsamer — und verhältnismäſsig für klare Lsgg. sehr langsam — vor sich geht als eine darauffolgende zweite Filtration. Das Filtrierpapier nimmt also aus der Farbstofflsg. „Stoffe“ auf, die kaum als „Unlösliches“ zu bezeichnen sind, zumal die Mengen derselben für klare Lsgg. verhältnismäſsig groſs sind und infolge der Ungleichmäſsigkeit der Filter höchst verschieden ausfallen. Die Verss. begünstigen nicht den Vorschlag von PAESSLER, einen Filtrationszwang für alle Extraktlsgg. wieder einzuführen, es müſste denn sein, daſs man einen Ersatz für das Filtrierpapier fände, der gestatte, a) ein klares Filtrat zu liefern und b) nur wirklich Ungel. aus der Farbstofflsg. zu entfernen, ohne andere Stoffe aufzunehmen. (Collegium **1904**. 137—44. 7/5. Worms a. Rh. Chem. Lab. d. Lederwerke DOERR & REINHART.) ROTH-Breslau.

A. J. J. Vandevelde, *Anwendung der plasmolytischen Methode zur Bestimmung der äth. Öle in Spirituosen.* Da die Best. der in Spirituosen enthaltenen höheren Alkohole u. äth. Öle auf chemischem Wege mit groſsen Schwierigkeiten verbunden ist, so versuchte Vf., von dem Gedanken ausgehend, daſs die Wirkung solcher u. ähnlicher Prodd. auf den Organismus proportional ist nicht ihrer chemischen, sondern ihrer biologischen Konzentration, die Toxizität derselben auf plasmolytischem Wege zu ermitteln (vgl. Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 253. 269; C. **1904**. I. 592). Die Verss. wurden mit aus Anis und Sternanis hergestellten Anislikören verschiedener Konzentration angestellt, u. zwar wurde nicht nur die Toxizität der ursprünglichen Fl., sondern auch die des durch Dest. derselben unter bestimmten Vorsichtsmaſsregeln gewonnenen Destillats bestimmt. Da die in der Praxis vorkommenden Spirituosen häufig Farbstoffe oder SS. enthalten, welche die Toxizität gleichfalls beeinflussen, so wird man im allgemeinen das Destillat untersuchen müssen; es zeigte sich nun, daſs bei zweckmäſsiger Ausführung der Verss. in der Tat auf diesem Wege brauchbare Resultate zu erzielen sind, und daſs durch Vergleich der Zus. einer „kritischen Lsg.“ der untersuchten Substanz mit der einer „kritischen Lsg.“ von absolutem Äthylalkohol konstante Werte erhalten werden, welche eine Beurteilung der untersuchten Lsg. gestatten. (Bull. du Service de Surveillance de la Fabrication et du Commerce des Denrées alimentaires **1904**. 23 Seiten. Sep. v. Vf.) HENLE.

Technische Chemie.

Gustav Rauter, *Chemische Groſsindustrie und Industrie anorganischer Präparate.* Bericht über Fortschritte im letzten Vierteljahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 291—95. 15/2.) WOY.

A. Cavazzi u. L. Medri, *Über die Reinigung der natürlichen, in Dampfkesseln angewandten Wässer.* Die vollkommenste Reinigungsmethode ist die der Dest. Vff. beschreiben die üblichen Reinigungsmethoden der Technik, empfehlen, um die erforderlichen Mengen an Kalk und Soda zu bestimmen, ganz wie im Groſsen zu verfahren, und beschreiben die geeigneten Analysenmethoden, bezüglich deren — Best. der Kalk- und der Sodamengen — auf das Original verwiesen sei. (L'Industria chimica **6**. 95—98. 1/4. u. 109—12. 16/4. Bologna.) ROTH-Breslau.

H. Wichelhaus, *Die Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik.* Durch eine Mitteilung von BRUNCK bei der GRAEBE-Feier veranlaſst legt Vf. dar, daſs der technische Sulfierungsprozeſs und die dabei ausgeführte A

kalischmelze **nicht** bei der Alizarinfabrikation zuerst Anwendung fanden, sondern 1869 bei Schaffung der Naphtolindustrie durch den Vf. und dessen Schüler. Durch die älteren Patente von GRAEBE und LIEBERMANN wurden nicht Sulfosäuren, sondern Brom- u. Chloranthrachinone geschützt. (Die Chem. Ind. **27**. 234. 15/5.) BLOCH.

Chr. Dralle, *Glasindustrie.* Bericht über Fortschritte im 4. Vierteljahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 393—96. 1/4.) WOY.

P. Rohland, *Über die Konstitution des Ultramarins.* Das Ultramarin hat mit dem Portlandzement verschiedenes gemeinsam, so seine grofse technische Verwendung, ohne dafs man die Konstitution kennt, ferner dafs es von ihm eine in der Natur vorkommende und eine künstliche Abart gibt. Die Verwandtschaft ist aber noch eine weitergehende, indem das Ultramarin selbst direkt hydrauliche Eigenschaften hat, dem Portlandzement zu 30—40% beigemischt werden kann, ohne dessen Festigkeit zu beeinträchtigen, ja bei geringerem Zusatz diese sogar erhöht. Bei Behandlung mit verd. S. verschwindet zwar die Farbe des Ultramarins, die hydraulischen Eigenschaften bleiben aber unverändert bestehen. Vf. gibt eine Übersicht über die Verss. die „Konstitution" u. Farbb. des Ultramarins zu erklären, die sich vielfach direkt widersprechen. Auf chemischem, insbesondere analytischem Wege sind die Ursachen der Farbb. noch nicht aufgeklärt. Nach Vfs. Ansicht wird die Fähigkeit zur Hydratation und Erhärtung auch bei den Ultramarinen vermutlich dadurch hervorgerufen, dafs bei dem Erhitzen während des Sinterungsprozesses eine verd. feste Lsg. des Natriumoxyds mit den siliciumhaltigen Bestandteilen gebildet wird. Vf. erinnert ferner daran, dafs durch Temperaturveränderung vielfach auffällige Veränderungen der Farbe veranlafst werden, ohne dafs chemisch eine Änderung des Körpers nachweisbar wäre, z. B. bei HgO, Cuprochlorid- und -bromid. So wird $CaSO_4$ beim Erhitzen etwas bläulich, verliert aber diese Färbung wieder nach einiger Zeit. Obwohl solche pyrochemische Farbänderungen, welche durch Temperaturerhöhung im Verein mit dem bei ihr ausgehenden Strahlungen hervorgerufen werden, bei allen bei erhöhter Temperatur verlaufenden Vorgängen in grofser Zahl haben beobachtet werden können, so will es trotzdem selten gelingen, die Ursachen dieser Farbenänderung zu ergründen, da die sie verursachenden Stoffe in viel zu minimaler Anzahl vorhanden sind, als dafs sie analytisch erkannt werden könnten. Vf. glaubt, dafs auch beim Ultramarin ein ähnlicher Fall vorliegt, und der farbentragende Stoff — es soll unentschieden bleiben, ob bei der Farbb. die Polysulfide des Schwefels oder eine andere Schwefelverb. oder der Schwefel noch selbst, vielleicht in seiner blauen Modifikation in Betracht kommen — sich im Zustande der verd., festen Lsg. mit den siliciumhaltigen Bestandteilen der Grundm. befindet. Hierdurch erklärt sich auch trotz der jedenfalls sehr geringen Menge des farbtragenden Stoffes eben infolge der gegenseitigen, molekularen Durchdringung, wie sie den festen Lsgg. eigentümlich ist, die schöne Gleichmäfsigkeit in der Farbe des Ultramarins. (Z. f. angew. Ch. **17**. 609—16. 6/5. [19/1.].) WOY.

H. Mäckler, *Bericht über weitere Untersuchungen über die Ausblühungen von Ziegeln.* Als „Ausblühungen" sind im Gegensatz zu den schon im Ofen bei der Herst. entstehenden „Verfärbungen" diejenigen Salzausschläge zu bezeichnen, die sich in Gestalt eines kristallinischen oder mehlartigen Ausschlages nach dem Vermauern der Ziegel oder bereits auf dem Stapel unter der Einw. der Feuchtigkeit zeigen. Sie unterscheiden sich von den Verfärbungen schon äufserlich dadurch, dafs sie aus lockeren, in W. ll. Salzmassen bestehen. Ausblühungen sind bei Gegenwart gröfserer Mengen von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Natrium an den Ziegeln mit Sicherheit zu erwarten; bei Ggw. geringerer Mengen (bis zu

0,01%) hängt das Auftreten oder Nichtauftreten von Ausblühungen einerseits von den Porositätsverhältnissen, andererseits davon ab, ob die Salze fest an die Ziegelmasse gebunden sind oder nicht. Die Entscheidung hierüber läfst sich nur durch längeres Tränken mit W. und darauffolgendes langsames Trocknen („Tränkverfahren"), nicht durch die chemische Analyse erbringen. (Tonind.-Ztg. Vortrag auf der 40. Hauptversammlung des Deutschen Vereins für Ton-, Zement- und Kalkind. 22/2.; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

B. Neumann, *Metallurgie und Hüttenkunde.* Bericht über Fortschritte im 4. Vierteljahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 396—99. 1/4. 426—28. 15/4. 447—50. 1/5.) WOY.

Th. Baker, *Der Einfluſs von Silicium auf Eisen.* Zu den Verss. dienten Eisenlegierungen mit 1—11% Si, die wenig Mn u. C enthielten. Bis zu 4% erhöht Si die Zähigkeit des Eisens, weitere Zusätze drücken dieselbe herab, bis bei etwa 6% wieder die ursprüngliche Zähigkeit erreicht ist, die das Material vor irgend einem Zusatz besafs. Bis zu 3% übt Si auf die Dehnbarkeit nur einen geringen Einfluſs aus, wenn die Legierung gut ausgeglüht wird; über 4% wächst die Härte sehr schnell, u. bei 5% Si ist eine groſse Geschicklichkeit erforderlich, um einen Bruch bei der Bearbeitung zu verhüten. Bezüglich des pyrometrischen u. mikroskopischen Teiles der Arbeit, sowie bezüglich des Einflusses des Si auf die magnetischen Eigenschaften des Eisens sei auf das Original verwiesen. (Stahl u. Eisen **24**. 514—19. 1/5.; Ref. F. WÜST.) ROTH-Breslau.

M. Aulard, *Die Kalkung des Diffusionssaftes in der Kälte und in der Wärme; über die mehr oder weniger lange Dauer der Berührung des Kalkes mit den Säften.* Vf. wendet sich gegen die noch neuerdings von PRANGEY und DE GROBERT vertretene Ansicht, daſs man möglichst wenig Kalk anwenden und die Berührung des Kalkes mit dem Saft tunlichst einschränken soll, und befürwortet erneut das von ihm seit langem benutzte Verf. der Kalkung (vgl. Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1027; C. **1903**. II. 1295). Auch bei der technischen Verarbeitung zuckerarmer Rüben hat Vf. sehr befriedigende Ausbeuten erhalten. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 1057—62. April. Genappes.) MACH.

Georg Bornemann, *Fettindustrie, Seifen- und Kerzenfabrikation.* Bericht über die Fortschritte im Jahre 1903. (Chem.-Ztg. **28**. 474—77. 18/5.) WOY.

B. Prager, *Vergleichende Untersuchung des tinktoriellen Verhaltens der drei isomeren Oxyazobenzole.* Bei dem *m-Oxyazobenzol* kann im Gegensatz zur o- und p-Verb. die chinoide Konstitutionsformel $O : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ nicht in Betracht kommen, da für die Existenz von m-Chinonen Anhaltspunkte nicht vorliegen. Da nun die chinoide Konstitution vielfach als ein Charakteristikum der Farbstoffe angesehen wird, so ergab sich die Frage, ob das m Oxyazobenzol überhaupt Farbstoffcharakter besitzt. Die vergleichende Unters. der *drei isomeren Oxyazobenzole* hat folgendes ergeben. In der Nuance stimmt das m-Oxyazobenzol fast überein mit dem nicht substituierten Azobenzol u. weicht von den beiden Isomeren nicht sehr stark, aber doch merklich nach Orange ab. Viel auffallender ist die relative Farbschwäche der m-Verb. In gleichprozentiger alkoh. Lsg. erscheint m-Oxyazobenzol nur wenig stärker als Azobenzol, o- u. p-Oxyazobenzol aber etwa doppelt so stark. *m-* u. *p-Oxyazobenzol* lösen sich in 1200—1300 Tln. sd. W. und können daher in normaler Weise zu Färbeverss. benutzt werden; dagegen ist o-Oxyazobenzol in W. unl. und erfordert daher alkoh.-wss. Bäder. Die Färbeverss. wurden deshalb sowohl (mit den drei Isomeren) in alkoh.-wss. Lsg. nach den Angaben von

Binz u. Schroeter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3010, als auch (mit m- u. p-Oxyazobenzol) in wss. Lsg. ausgeführt und der Einfluſs des Säure- oder Alkalizusatzes auf den Färbevorgang geprüft. Wie sich bei m- u. p-Oxyazobenzol erkennen ließ, beeinträchtigt die Anwesenheit von A. den Färbevorgang sehr stark; die Färbungen in alkoh.-wss. Bade haben daher nur vergleichsweise Bedeutung. Sie ließen folgendes erkennen: Die Abweichung der m-Verb. in Nuance und Stärke tritt auch auf der Wollfaser zutage; der Zusatz von H_2SO_4 wirkt bei allen drei Isomeren begünstigend auf den Färbevorgang; setzt man zum Färbebade 1 Äquivalent NaOH pro 1 Äquivalent Oxyazobenzol, so zeigt sich bei der o-Verb. schon eine Abschwächung, während die m- und p-Färbung noch unverändert sind; bei Anwesenheit von 2 Äquivalenten NaOH sind auch diese abgeschwächt, jedoch nicht etwa die m-Färbung in höherem Grade als die p-Färbung, sondern gerade umgekehrt. Ähnliche Beobachtungen wurden an den m- u. p-Färbungen in wss. Bade gemacht. Die kolorimetrische Unters. der Bäder ergab hier für m- und p-Oxyazobenzol ungefähr die gleiche Affinität zur Wollfaser; die Bäder waren in beiden Fällen nur etwa zu 50% ausgezogen. — Eine Eigentümlichkeit des o-Oxyazobenzols ist es, von der Faser fortzusublimieren. Hierin, sowie in seiner Wasserunlöslichkeit kann man Kriterien für seine Konstitution als Chinonhydrazon, $O : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, erblicken. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 177—79. 15/5. [April.] Berlin. Hofmann-Haus.) Prager.

Carl Schwalbe, *Farbstoffe*. Bericht über das 4. Vierteljahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 428—31. 15/4. 450—54. 1/5.) Woy.

Auguste u. Louis Lumière, *Eine neue Methode zur Herstellung farbiger Photographien*. Bei dem von den Vff. ausgebildeten Verf. befindet sich auf einer Glasplatte eine Schicht eines Farbgemisches (rotorange, grün, violett), die mit Lack u. einer lichtempfindlichen Emulsion bedeckt ist. Diese wird von der Rückseite belichtet und in gewöhnlicher Weise entwickelt; das reduzierte Ag wird dann gel. und das unveränderte AgBr von neuem entwickelt. Man erhält so in der Durchsicht die Farben des natürlichen Objektes in getreuer Reproduktion. Betreffs der näheren Ausführung sei auf das Original verwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1337—38. [30/5.*].) Mittasch.

Tsch. Moukovsky, *Japans Steinkohle*. Die Kohle ist tertiären Alters u. wohl allgemein durch Eruptivgesteine metamorphosiert. Es kommen sämtliche Sorten vor; besonders verbreitet sind diejenigen mit 35—45% flüchtigen Bestandteilen. Die Fördereinrichtungen sind modern. 1900 betrug die Produktion 7 429 000 t im Werte von 50 361 000 Mark, davon wurden 3 350 000 t ausgeführt. Die Einfuhr ausländischer Kohle ist ganz unbedeutend. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **63**. 302—4. 320—22.) Etzold.

R. J. Constam und **R. Rougeot**, *Über die Bestimmung der Koksausbeute bei Steinkohlen und Steinkohlenbriketts*. Vff. geben eine Zusammenstellung der Methoden, welche zur Best. der Koksausbeute und Gasgiebigkeit vereinbart sind. In Deutschland, Österreich und in der Schweiz ist die Muckesche Methode am verbreitetsten; im rheinisch-westfälischen Kohlenbezirk die sog. Blähprobe, die Vf. kurz als „Bochumer Methode“ bezeichnet. Spezialmethoden haben Belgien und die Vereinigten Staaten. Aus einem großen vergleichenden Analysenmaterial ergibt sich, daß die Bochumer Methode am empfehlenswertesten ist. Sie liefert sowohl in sich, wie mit der praktischen Ausbeute die best stimmendsten Zahlen. Die Muckeschen Kokszahlen sind ausnahmslos um 2—3% zu hoch. (Z. f. angew. Ch. **17**. 737—41. 3/6. [8/4.] Zürich.) Woy.

D. Holde, *Chemie und Technik der Mineralöle.* Bericht über Fortschritte im letzten Quartal 1903 und ersten Vierteljahr 1904. (Chem. Ztschr. **3**. 478—81. 15/5.) Woy.

Kobbert, *Erfahrungen mit Autocarburierung von Wassergas.* Die Arbeit enthält Beobachtungen der Praxis bezüglich des Verf. von Lewes (DRP. 136112) betreffend die Regulierung der eingeführten Wassergasmenge beim Durchleiten von Wassergas und dergl. durch Leuchtgasretorten, doch mufs des rein technischen Inhalts wegen auf das Original verwiesen werden. (J. f. Gasbel. **47**. 429—32. 14/5. Königsberg.) Roth-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse

Kl. 12p. Nr. 152174 vom 26/11. 1902. [16/6. 1904].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Oxyhydrochinin.* Der bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf *Chinin* oder ein Chininsalz bei gewöhnlicher Temperatur entstehende saure, alkalilösliche Körper (*Isochininsulfosäure*) gibt beim längeren Erhitzen mit verd. Schwefelsäure *Oxyhydrochinin.* Das salzsaure Salz des Oxyhydrochinins scheidet sich in weifsen, bitter schmeckenden Nadeln ab, während das neben Isochininsulfosäure entstehende Isochinin in Lsg. bleibt; das Oxyhydrochininchlorhydrat ist sll. in h. W., zwl. in k. W., das lufttrockene Salz verliert bei 100° 2 Mol. Kristallw., bei 175° bräunt es sich dann. Die freie Base bildet ein weifses, bitter schmeckendes kristallinisches Pulver, swl. in W., Bzl., Ä., Chlf.; sll. in A. u. Aceton. Die Base und ihre Salze liefern einen braunen Heropathit. Das neutrale Sulfat ist in W. sll.

Kl. 12p. Nr. 152683 vom 1/6. 1902. [24/6. 1904].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indol.* Es wurde gefunden, daſs *Indol* entsteht, wenn man organische Substanzen, welche die Gruppe $R \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO$ enthalten (wobei R einen aromatischen Rest bedeutet), wie z. B. *Phenylglycin* oder *Phenylglycin-o-carbonsäure*, bezw. deren Salze, Ester, Amide, Anilide oder Anhydride etc., mit Hydroxyden oder Oxyden der Alkali- und Erdalkalimetalle allein oder im Gemenge miteinander oder im Gemenge mit wasserzersetzenden anorganischen Stoffen behandelt. Der Zusatz dieser letzteren, wie z. B. Natrium, Natriumamid etc., empfiehlt sich namentlich bei den einfachen Glycinen, wie Phenylglycin, Tolylglycin etc., da bei denselben durch diese Zusätze ebenso wie durch Zugabe von Oxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle ein glatterer Reaktionsverlauf bedingt wird als bei der Verwendung der Ätzalkalien allein. Die Menge des Indols nimmt zu mit steigender Temperatur. Es wird jedoch nur bis höchstens 300° erhitzt, somit die M. nicht der Dest. unterworfen wie bei der bekannten Darst. von Indol aus Phenylglycincalcium. Durch Zusatz von reduzierenden Mitteln, wie Eisenpulver oder schwefligsauren Salzen, Natriumäthylat etc., läfst sich bei dem vorliegenden Verf. die Ausbeute steigern. Das Indol wird nach Oxydation der mitgebildeten Indoxylverbb. zu Indigofarbstoff aus den wss. Filtraten isoliert, z. B. durch Extraktion mit Ä., B. oder durch Abtreiben mit Wasserdampf. Aus den auf letzterem Wege erhaltenen Destillaten kann man das Indol durch Zusatz von verd. Mineral- u. Pikrinsäure als Indolpikrat ab-

scheiden oder auch mit Ä., Bzl., Amylalkohol etc. extrahieren. Man kann auf diese Weise unter Abrechnung des gewonnenen *Indigo* bis zu 20% vom Ausgangsmaterial an Indol gewinnen. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Verwendung von phenylglycincarbonsaurem Kalium und Natrium, sowie von Phenylglycinkalium und Phenylglycinäthylester.

Kl. 12q. Nr. 151981 vom 15/5. 1903. [25/5. 1904].

Franz Knoech, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von o-Dioxyverbindungen mehrkerniger Kohlenwasserstoffe aus den entsprechenden o-Chinonen.* Die Darst. der o-Dioxyverbb. mehrkerniger KW-stoffe geschah bisher dadurch, daſs die entsprechenden KW-stoffe oxydiert, das Oxydationsprod. mittels der Bisulfitverbb. gereinigt u. aus diesen die Chinone durch S. oder Alkali abgeschieden werden. Alsdann wurden entweder durch Einleitung von gasförmiger, schwefliger S. in die alkoh. Lsg. der Chinone die o-Dioxyverbb. gemeinsam mit Chinhydronen, welche sich infolge der Anwesenheit der S. bilden, erhalten und infolgedessen die Ausbeute an reinem Material verringert, oder die Chinone wurden mit wss. schwefliger S. unter Druck erhitzt, wobei infolge der relativ hohen Temperatur des Prozesses geringe Zerss. eintraten und die Reinheit der Endprodd. ebenfalls beeinträchtigt wurde. Diese Übelstände vermeidet das neue Verf., das darin besteht, daſs die Bisulfitverbb. der zugehörigen hochmolekularen o-Chinone in neutraler wss. Lsg. mit Eisenpulver oder Zinkstaub behandelt werden, wobei die entsprechenden Dioxyverbb. in nahezu chemisch reinem Zustande erhalten werden. Das neue Verf. ist auch deshalb besonders vorteilhaft, weil die erhaltenen Dioxykörper nur geringe Löslichkeit in W. besitzen. Bei der Reduktion der zuerst gebildeten Bisulfitverbb. durch den Metallstaub entsteht zunächst infolge der Anwesenheit von saurem schwefligsauren Natrium beispielsweise bei Anwendung von Zinkstaub *hydroschwefligsaures Zinknatrium*, das dann den zur Reduktion nötigen Wasserstoff liefert. In saurer oder alkal. Lsg. ist die Reduktion nicht ausführbar, da die Bisulfitverbb. durch freie S. oder Base leicht zers. wird, u. die Chinone zurückgebildet werden. Beschrieben ist die Darst. des *o-Dioxyphenanthrens* (aus Phenanthrenchinon), dessen bei 230—231° schmelzender *Benzoesäureester* zu pharmazeutischen Präparaten verwendet werden soll; ferner die Darst. des *o-Dioxychrysens* (aus Chrysenchinon), F. 152—154°, die *Diacetylverb.*, F. 225 bis 228°, und der *Dibenzoesäureester*, F. 241—242°, sollen gleiche Verwendung finden; ferner die Darst. des *o-Dioxyretens* (aus Retenchinon), dessen Diacetylverb. bei 171°, dessen Dibenzoesäureester bei 231—232° schmilzt.

Kl. 12q. Nr. 152175 vom 22/11. 1902. [13/6. 1904].

R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Chlorderivaten der nicht färbenden β-Oxyanthrachinone.* Die unterchlorige S. in alkal. Lsg. hat als Chlorierungsmittel für Phenol bereits Anwendung gefunden (CHANDELON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1749). Die Chlorierung der Oxyanthrachinone durch unterchlorige S. in alkal. Lsg. ist jedoch bis jetzt nicht ausgeführt worden. Behandelt man nämlich Alizarin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin, Purpurin und andere färbende Oxyanthrachinone (wie z. B. Alizarinbordeaux) in alkal. Lsg. mit Chlorkalk, so werden diese schon in der Kälte, beim Erhitzen jedoch fast augenblicklich zerstört. Die nicht färbenden α-Oxyanthrachinone, -Erythrooxyanthrachinon, Anthrarufin und Chrysazin, welche nach dem Verf. der Patentschriften 127699 u. 131403 (vgl. C. **1902**. I. 338; II. 80) in saurer Lsg. chloriert, in p-Chlorderivate übergehen, erleiden, in alkal. Lsg. mit unterchlorigsauren Salzen behandelt, ebenfalls, wenn auch weniger leicht als die färbenden Oxyanthrachinone, Zers., ohne daſs eine nennenswerte Chloraufnahme vor sich geht. Dagegen lassen sich nun die nicht färbenden β-Oxyanthrachinone in alkal. Lsg. mittels unter-

chloriger S. in Chlorsubstitutionsderivate überführen. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung: RH + NaOCl = RCl + NaOH. In stark alkal. Lagg. gelangt man vorzugsweise zu den Monochlorderivaten, bei Anwendung von kohlensauren Alkalien sind auch die höheren Substitutionsprodd. mit Leichtigkeit zu erhalten. Die Rk. geht meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, doch wird die Substitution durch Erhöhung der Temperatur begünstigt. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 30—40° C., so ist ein Zusatz von Natriumdicarbonat behufs Bindung des bei der Rk. auftretenden Ätzalkalis zweckmäfsig. Die alkal. Chlorierungsmethode der nicht färbenden β-Oxyanthrachinone stellt in technischer Beziehung eine wichtige Neuerung dar. So läfst sich z. B. die bei Darst. von reinem Flavopurpurin nach Patent 137948 (vgl. C. **1903**. I. 267) technisch in grofsen Mengen als Nebenprod. abfallende, bis dahin wertlose *Anthraflavinsäure* in alkal. Lag. durch unterchlorigsaures Natrium mit Leichtigkeit in verschiedene, bis jetzt nicht dargestellte Chlorderivate überführen, welche ihrerseits wertvolle Ausgangsprodd. für neue Farbstoffe bilden. Auch β-Oxyanthrachinon ist technisch leicht zugänglich und kann, in alkal. Lag. chloriert, zur Darst. weiterer wertvoller Farbstoffe dienen. Aufserdem bietet die alkal. Methode gegenüber der sauren den aufserordentlich wichtigen Vorteil, dafs die Operation in eisernen Gefäfsen ausgeführt werden kann, wohingegen die saure Chlorierung die Verwendung von teuren, zerbrechlichen Tonapparaten und Tonschlangen benötigt. Dargestellt wurden nach diesem Verf. die *Mono-, Di-* u. *Trichloranthraflavinsäure*, die *Dichlorisoanthraflavinsäure* u. das *Monochlor-2-oxyanthrachinon*. Die Verbb. zeigen verschiedene Löslichkeit in W., A., Eg. u. Bzl. In verd. Alkalien lösen sie sich mit der den Ausgangsprodd. eigentümlichen Farbe. Wie die Ausgangsprodd., sind die Chlorderivate der Anthraflavinsäure in überschüssiger Kalkmilch unl., die des 2-Oxyanthrachinons darin ziemlich, der Isoanthraflavinsäure ll. Beim Schmelzen erleiden sie sämtlich Zers. unter Abspaltung von freiem Chlor und Chlorwasserstoffsäure. Trotzdem ist das Halogen darin chemisch sehr fest gebunden. So bleibt z. B. die Trichloranthraflavinsäure beim Erhitzen mit Kalkmilch nach 14 Stdn. bei 220° noch unverändert.

Kl. 12q. Nr. 152652 vom 11/2. 1903. [14/6. 1904].

Chemische Fabrik Ladenburg, G. m. b. H., Ladenburg i. B., *Verfahren zur Herstellung von m-Kresol aus Rohkresol*. Das neutrale Kalksalz des m-Kresols ist wesentlich schwerer l. als das entsprechende Salz des p-Kresols. Die Löslichkeitsdifferenz ist verschiedenen Lösungsmitteln, wie W., Kresol, Kresolcalciumlauge etc., gegenüber die gleiche. Auf diesen Eigenschaften beruht das neue Trennungsverfahren, das folgendermafsen ausgeführt wird: Man sättigt entweder Kresol mit Kalkhydrat bis zur B. von neutralen Kresolcalciumsalzen, läfst kristallisieren und trennt das auskristallisierte, an m-Kresolcalcium reiche Salz, welches event. noch mit W. oder m-Kresol ausgewaschen werden kann, von der Kresolcalciummutterlauge. Auch kann man das Rohkresol mit weniger Kalkhydrat versetzen und das ausgeschiedene neutrale Kalksalz von der jetzt vorwiegend aus freien Kresolen bestehenden Mutterlauge abpressen, bezw. mit Benzol oder dergl. auswaschen.

Kl. 22a. Nr. 152484 vom 7/11. 1902. [14/6. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung brauner, beizenziehender Monoazofarbstoffe*. Die neuen Farbstoffe werden erhalten, wenn man *Halogen-, Nitro- und Sulfoderivate der Diazobenzol-o-carbonsäure* mit kuppelungsfähigen m-Diaminen vereinigt.

Schlufs der Redaktion: den 27. Juni 1904.

Namenregister.

Ackroyd, W. 88.
Ahrens, F. B. 122.
Alsberg, C. L. 133.
Anderlini 77.
Aschoff, K. 143.
Aso, K. 79.
Aulard, M. 164.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 166.
Bagley, G. 107.
Baker, Th. 164.
Bakker, G. 74.
Batschinski, A. 79.
Baudouin, A. 76.
Beans, H. T. 100.
Beck, H. 123.
Becquerel, J. 76.
Berthelot, D. 81. 91. 134. 141.
Bichat, E. 78.
Biltz, W. 136.
Blum, F. 142.
Böttker, E. 95.
Bogert, M. T. 100.
Boltwood, B. B. 88.
Bonacini, C. 77.
Book, G. 124.
Borgo, A. 120.
Bornemann, G. 164.
Bourry 114.
Brauner, B. 83.
Brown, O. H. 141.
Brugnatelli, L. 146.
Brunner, H. 151.
Busse, W. 159.
Calmette, A. 135.
Cavazzi, A. 162.
Cesàro, G. 147.
Chamberlain, J. S. 137.
Chem. Fabrik Ladenburg, G. m. b. H. 168.
Clement, J. K. 79.
Cohen, E. 91.
Consonno, F. 110.
Constam, E. J. 165.
Dakin, H. D. 132.
Delétra, E. 95.
Demant 114.
Derby, I. H. 75.
Ditte, A. 148.
Dralle, Ch. 163.
Dressel, A. 95.
Dreyfus 114.
Düll, E. 148.
Duhem, P. 76.
Easterfield, Th. H. 107.
Ehrlich, P. 112.
Elbs, K. 90.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 168.
Faust, E. S. 119.
Feilitzsch, v. 153.
Feuiller, G. 153.
Fischer, F. 89.
Fischer, M. H. 141.
Foerster, O. 153.
Fosse, R. 122.
Franz, F. 141. 142.
Freund, M. 123. 125.
Freundler, P. 96. 97. 120.
Freyss 114.
Garrigou, F. 148.
Genvresse, P. 106.
Gerber, N. 149.
Gorkow, R. 122.
Granger, A. 90.
Grégoire, A. 155.
Greinacher 74.
Grindley, G. S. 143.
Grober, J. A. 133.
Guyot, A. 117.
Haller, A. 106. 117.
Hanriot 89.
Harrison, E. Ph. 87.
Haskins, H. D. 138.
Hauser, O. 85.
Hawk, P. B. 137.
Heffter, A. 145.
Heintz 125.
Hekma, E. 136.
Hendrick, J. 155.
Henriet, H. 154.
Herter, C. A. 112.
Herzig, J. 107.
Herzog, R. O. 138.
Hoffmann, P. 139.
Holde, D. 166.
Honda, J. 118.
Howe, J. L. 91.
Hugounenq, L. 132.
Huwart, J. 158.
Järvinen, K. K. 152.
Jochum, E. 122.
Johnson, T. B. 108.
Jones, H. C. 75.
Jüptner, H. v. 73.
Juillard, P. 98.
Kissling, R. 144.
Kling, A. 154.
Knesch, F. 167.
Kobbert 166.
Koch, A. 85.
König, J. 149.
Konek, F. v. 151.
Koppel, J. 73.
Kossel, A. 132.
Kostanecki, St. v. 121. 122.
Kousnetzow, A. 87.
Krüss, H. 149.
Kunz, L. 81.
Lacombe, H. 85.
Lampe, V. 121.
Lauth, Ch. 109.
Léger, E. 160.
Lemoult, P. 96.
Lesser, E. J. 139.
Levene, P. A. 132. 137.
Lillie, R. S. 140.
Locquin, R. 93.
Loewi, O. 139.
Loewy, A. 135.
Lumière, A. 82. 165.
Lumière, L. 82. 165.
Luther, R. 117.
Macara, Th. 155.
Mäckler, H. 163.
Maillard, L. C. 159.
Majonnier, T. 143.
Mallmann, F. 143.
Manchot, W. 93.
Mandel, A. R. 144.
Marx 143.
Mathews, A. P. 139.
Mazzara, G. 120.
Mc Coy, H. N. 149.
Mc Dowall, J. 155.
Mc Guigan, H. 140.
Medri, L. 162.
Melczer, G. 146.
Meunier, L. 96.
Meyer, J. 134.
Meyer, St. 78.
Micklethwait, F. M. G. 111.
Miers, H. A. 146.
Miethe, A. 124.
Moissan, H. 81. 87. 93.
Moreau, G. 76.
Morgan, G. Th. 111.
Morley, E. W. 89.
Morrschöck, F. 159.
Moukovsky, T. 165.
Nasini, R. 77.
Netolitzky, F. 130.
Neumann, B. 164.
Nicloux, M. 134. 135.
Noelting, E. 114.
Oefele, F. 136.
Orgler, A. 144.
Pécheux, H. 93.
Pelet, L. 109.
Pellini 77.
Peters, F. 145.
Plieninger 85.
Pollacci, E. 131.
Pommerehne, H. 131.
Prager, B. 164.
Precht, J. 87.
Pschorr, R. 127.
Ramsay, Sir W. 80.
Rauter, G. 162.
Redard, W. 109.
Reichard, C. 82. 87.
Reinganum, M. 78.
Riesenfeld, E. H. 78.
Rohland, P. 163.
Rosenthaler, L. 155.
Ross, R. 156.
Rost, E. 142.
Rougeot, R. 165.
Runge, C. 87.
Sabatier, P. 105.
Saugon, L. 134.
Schidrowitz, Ph. 160.
Schmidt, E. 105.
Schorlemmer, K. 161.
Schwalbe, C. 165.
Schweidler, E. R. von 78.
Šebor, J. 74.
Seiler, F. 159.
Senderens, J. B. 105.
Serra 114.
Seyewetz, A. 82.
Siegfeld, M. 157. 159.
Siemens, F. 81.
Silberbach, M. 127.
Smith, Cl. 116.
Soddy, F. 80.
Sollmann, T. 141.
Sonntag, G. 139.
Spallitta, F. 153.
Spelta, E. 88.
Stählin, M. 127.
Stahl, W. 147.
Sterba, J. 84.
Stieglitz, J. 75. 94.
Stolberg, C. 152.
Stookey, L. B. 132.
Storch, L. 154.
Taboury, F. 98.
Tambor, J. 121.
Tervooren, H. 156.
Thomsen, J. 147.
Thümmel, H. 90.
Tuschnow-Philipoff, A 138.
Upson, H. T. 94.
Urbain, E. 134.
Urbain, G. 85.
Vaillant, P. 75.
Vandevelde, A. J. J. 162.
Vannini, G. 144.
Veneziani, A. 142.
Verda, A. 159.
Verein. Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H. 166.
Viard, M. 154.
Vignon, L. 96.
Von der Heide, C. 104.
Vonwiller, O. U. 80.
Warburg, E. 74.
Wedekind, R. & Co. 167.
Weigert, F. 117.
Weinland, R. F. 85.
Weis, E. 106.
Wesin, N. 73.
Wheeler, H. L. 108.
Wichelhaus, H. 162.
Wieske, P. 149. 157.
Wilson, C. T. R. 76.
Winfield, H. B. 111.
Winter, W. P. 98.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Ta der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 30. Juni 1904.

4c. A. 10107. **Gemisch von Gas und Luft**, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines —. Akt.-Ges. für Selas-Beleuchtung, Berlin. 22/6. 1903.

10b. K. 25404. **Brennstoff**, Verfahren zur Zugutemachung des Magen- und Darminhalts (Wampeninhalts) von Schlachttieren zu —. Michael Kettenberger, München. 6/6. 1903.

12n. G. 16970. **Ferrophosphor**, Verfahren zur Darstellung von — aus Kalkphosphat. Gustave Gin, Paris. 27/5. 1902.

12p. L. 17849. **Indoxyl**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Homologen. Dr. Leon Lilienfeld, Wien. 24/2. 1903.

22a. G. 19255. **Polyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung substantiver, auf der Faser oder in Substanz weiter diazotierbarer —. Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel. 5/12. 1903.

22f. F. 17765. **Farblacke**, Verfahren zur Herstellung lichtechter —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 8/7. 1903.

28a. M. 24675. **Schnellgerben**, Verfahren und Vorrichtung zum — von Häuten. Henri de Marneffe, Lüttich. 29/12. 1903.

32a. P. 15234. **Gläser**, Verfahren zur Erzeugung optisch homogener —. Eduard Pohl, Harsum b. Hildesheim. 31/8. 1903.

Klasse:

32b. K. 25983. **Milchglas**, Verfahren zur Herst lung von —. Joseph Kempner, Berlin. 10/9. 19

40b. M. 24971. **Aluminiumlegierung**. Meteor Gesellschaft m. b. H., Hamburg. 19/2. 190

53k. R. 17272. **Teerextrakt**, Verfahren zur He stellung eines — in fester Form. John Rog London und Montague Kelway Bamber, Colomb Ceylon. 10/10. 1902.

4. Juli 1904.

12h. E. 8914. **Elektrolytischer Apparat** mit Quec silberelektroden insbesondere zur Herstellu von Aetznatron und Chlor. Francis Edwa Elmore, London. 31/12. 1902.

12q. F. 15063. **Aminoanthrachinone**. Verfahren z Darstellung von am Stickstoff methylierten Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & C Elberfeld. 20/5. 1901.

22a. B. 35340. **Monoazofarbstoff**, Verfahren z Darstellung eines besonders für die Farblac bereitung geeigneten roten —. Badische Anil u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 1/10. 19

22a. B. 36330. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren z Darstellung schwarzer nachchromierbarer Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwi hafen a. Rh. 4/2. 1904.

22a. O. 4184. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Da stellung eines —. Farbwerke vorm. Mei Lucius & Brüning, Höchst a. M. 23/3. 190

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige

richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nipp

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

Vertretung

gesucht für chemische Arzneiartik und wissenschaftliche Apparate. Ge Offerten an **Hughes, Glendower, Bow Rd., Palmers Green, London.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemen

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrass

Soeben erschien und wurde uns z Verbreitung übergeben:

Le Collage et la Nature du Papi

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. Casimir Wurster.

79 pg. gr. in 8. — **Prix 2 Mark.**

Von hoher Wichtigkeit für jeden der Papierfabrikation Interessierten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hanns Berlin

Nr. 3. 1904. Bd. II.
S. 169—276.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Magri (H.), Thermometer für Kryoskopie und Ebullioskopie bei niederen Temperaturen 169.

Deutsche Thermophor A.-G., Thermophorwasserbad nach Norrenberg 169.

Meyer, Spritzflasche „Lungenschoner" 169.

Féry (Ch.), Pyrometer 169.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Löb (W.), Ionenrkk. in d. organ. Chemie 170.

Lincoln (A. T.), Ternäres System: Bzl., Essigsäure u. W. 170.

Geer (W. C.), Kristallisation in Systemen aus drei Komponenten 170.

Schreinemakers (F. A. H.), Dampfdruck im System: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol 170.

Speyers (C. L.), Molekulargewichte von Fll. und Association 171.

Boedke (P.), Theorie der Sättigungserscheinungen binärer Gemische 171.

Höber (R.) u. Gordon (D.), Physiologische Bedeutung der Kolloide 171.

Brochet (A.) und Petit (J.), Einfluß der Wechselzahl auf die Elektrolyse mit Wechselstrom 172.

v. Zawidzki (J.), Theorie der Pseudosäuren 172.

Gardner (D.) u. Gerassimoff (D.), Best. der Löslichkeit von Salzen schwacher SS. durch Messung der Leitfähigkeit 172.

Franklin (E. C.) u. Cady (H. P.), Ionengeschwindigkeiten in fl. Ammoniak 173.

Morgan (J. L. R.) u. Kanolt (C. W.), Verb. der Lösungsmittel mit den Ionen 173.

Bose (E.), Chemische Wirkung der Kathodenstrahlen 173.

Elster (J.) und Geitel (H.), Radioaktivität von Erdarten und Quellsedimenten 174.

Charpentier (A.), Aussendung von n-Strahlen nach dem Tode 174.

Blondlot (R.), Wirkung der n-Strahlen auf die Intensität des Lichtes 174.

Bichat (E.), Emission in der Richtung senkrecht zu den n- und n_1-Strahlen 175. — Emission von n- und n_1-Strahlen durch kristallisierte Körper 175.

Anorganische Chemie.

Bredig (G.), Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds 175.

Gosio (B.), Zers. von Tellursalzen durch Mikroorganismen 175.
Dawson (H. M.) u. Goodson (E. E.), Perjodide der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle 176.
Berger (E.), Zersetzungsgeschwindigkeit eines Gemisches aus Natriumnitrit und Chlorammonium 176.
Smith (W.), Einw. verschiedener Lsgg. auf Aluminium und Zink 176.
Dobroserdow (D.), Chlorsaures Aluminium, seine Hydrate und sein Zerfall beim Erhitzen 177.
Herz (W.), Natur der alkal. Lsg. vom Chromhydroxyd 178.
Paschen (F.), Kathodenstrahlen des Ra. 178.
Ramsay (Sir W.), Emanation des Radiums (Exradio), ihre Eigenschaften und Veränderungen 179.
Renz (C.), Indium 179.
Hofmann (K. A.), Blei 180.
Dumanski (A.), Koagulieren des kolloidalen Silbers 180.
Tommasi (D.), Dissociation des Kupfersulfats und die Zers. der Kupferanoden 180.
Lenher (V.), Löslichkeit des Goldes in gewissen oxydierenden Agenzien 180.
Shepherd (E. S.), Al-Sn-Legierungen 181.

Organische Chemie.

v. Braun (J.), Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organischen Verbb. 181.
Tschelinzew (W.), Analogie zwischen den organ. Sauerstoff- und Stickstoffverbb. 181.
Teeple (J. E.), Elektrolytische Darst. von Chloroform aus Aceton 182.
Moore (B.) und Roaf (H. E.), Lsgg. von Chloroform in W., Serum, Hämoglobin etc. 182.
Bone (W. A.) und Drugman (J.), Einw. von Ozon auf Äthan 183.
Tschelinzew (W.), Einw. von Isopropyljodid auf Magnesium 183.
Wosnesenski (N.), 1,3-Pentadiën 183.
Kling (A.), Methylacetolat 183.
Bouveault (L.) und Blanc (G.), Darst. der primären Alkohole aus den korrespondierenden Säuren 183. 184.
Windaus (A.), Cholesterin 184.
Marko (D.), Allylmethylisobutylcarbinol 185.
Wagner (D.), Lwow (V.) u. Bening (A.), Einw. von Schwefelsäure auf Glycerine 185.
Rosenheim (A.) und Singer (L.), Darst. von Alkylsulfinsäuren 186.
v. Zawidzki (I.), Basische Eigenschaften der Kakodylsäure und des Harnstoffs 186.
Klason (P.), Konstitution der Pt-Basen 187.
Moureu (Ch.) u. Delange (R.), Acetylenaldehyde. Einw. von Hydroxylamin 187.
Kastle (J. H.), Johnston (M. E.) und Elvove (E.), Hydrolyse von Äthylbutyrat durch Lipase 187.
Traube (W.), Hoepner (C.), Braumann (M.), Heinemann (F.) und Sander (W.), Verh. des Dicyans zu Methylenverbb. 188.
de Jong (A. W. K.), Umwandlungen der Salze der Brenztraubensäure 192. — Einw. von Chlorwasserstoff auf Brenztraubensäure 193.
Holleman (A. F.), Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf α-Ketonsäuren und auf 1,2-Diketone 194.
Ortoleva (G.) und Vassallo (G.), Einw. von Jod auf Dehydracetsäure 194.
Bouveault (L.) und Wahl (A.), Isonitrosoessigester 195. — Einw. von N_2O_3 u. N_2O_4 auf die Nitrosoessigester 195.
Hellsing (G.), α-Acetylaminoisobutyronitril und einige daraus erhaltene Verbb. 196.
Mellor (J. W.) u. Bradshaw (L.), Kinetik der Zuckerinversion 197.
Cross (C. F.) u. Bevan (E. J.), Konstitution der Zellulose 197.
Lumière (A. u. L.) u. Perrin (F.), Einw. des Diäthylchlorformamids auf die Alkohole und Phenole 198.
Fawsitt (Ch. E.), Zers. der Alkylharnstoffe 198.
Traube (W.) u. Herrmann (L.), 2-Phenylhypoxanthin und 2-Phenyladenin 198.
Blanksma (J. J.), Substitution im Benzolkern 199.
Mc Kee (G. W.), Zers. des Bzl. bei hohen Temperaturen 199.
Konowaloff (M.) und Sentschikowski, Nitrierung des p-Tolylnitromethans 199.
Konowaloff (M.), Einw. von verdünnter Salpetersäure auf Halogenverbb. 200.
Blanksma (J. J.), Substitution der Halogene bei einigen Nitrohalogenkörpern 200.
Dobroserdow (D.), Einw. von Anilindämpfen auf eine Lsg. von chlorsaurem Al. 201.
Bodroux (F.), Darst. der Anilide 201.
Dixon (A. E.), Caproylthiocarbimid 201.
Auwers (K.), Spaltung von Phenolestern durch organische Basen 202.
Hewitt (J. Th.), Kenner (J.) u. Silk (H.), Bromierung phenolartiger Verbb. 203.
Reverdin (F.) und Dresel (A.), Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-aminophenols und des 4-Aminophenols 204.
de Kock (A. C.), B. und Umwandlung von flüssigen Mischkristallen 204.
Blanksma (J. J.), Nitrierung des s-Dinitroanisols 205; des 1,3,6-Methoxy-(Äthoxy-)chlor- und -bromnitrobenzols 205.
Pschorr (R.) und Silberbach (M.), Dest. von Guajakol mit Bleioxyd 206.
Auwers (K.), Anselmino (O.), Richter (W.), Ulrich (H.), Bergs (E.) u. Winternitz (F.), Molekulare Umlagerungen acylierter Aminooxyverbb. 207.
Auwers (K.), o-Aminobenzylalkohol und μ-Methylphenpentoxazol 212.
Mameli (E.), Einw. von Magnesiumjodmethylat auf das Piperonal 214.
Klages (A.), Styrole 214.
Riiber (C. N.), Konstitution des Bisdiphenylbutadiëns 217.
Riiber (C. N.) und Schetelig (J.), Verbrennungswärme durch Lichtwirk. gebildeter polymerer und isomerer Verbb. 218.
Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Synthese

einer Reihe sich vom Cyklohexanol ableitender tertiärer Alkohole 219.
Stadnikow (G.), Cyklische Verbb. 219.
Tilden (W. A.), Einw. von Nitrosylchlorid auf Pinen 220.
Brühl (J. W.), Unterss. in der Kampfergruppe 220. 221. — Physiologisches Verhalten einiger Kampferderivv. 223.
Grimal (E.), Öl von Artemisia herba alba von Algier 224.
Pavesi (V.), Bestandteile des äth. Öls von „Amorpha Fruticosa" 224.
Ullmann (F.) u. Schlaepfer (C.), Derivv. des Hexaphenyl-p-xylols 224.
Gomberg (M.) u. Cone (L. H.), Triphenylmethyl 225.
Vongerichten (E.) und Weilinger (K.), Rkk. in der Triphenylmethanreihe 226.
Mackenzie (J. E.) und Joseph (A. F.), Einw. von Natriummethylat und seiner Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzylidenchlorid 227.
de Ruijter de Wildt (J. C.), Thionaphtamsäure; Einw. von Aminosulfosäure auf α-Naphtylamin; Darst. der α-Amino-o-naphtalinsulfosäure 227.
Mayer (P.), Hämatein und Hämalaun 228.
Michaelis (A.) und Eisenschmidt (C.), 1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-Bz-o-carbonsäure 228.
Freundler (P.), Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols. B. von Indazylderivv. 229.
Katschalowsky (A.) und v. Kostanecki (St.), Synthese des 2,2'-Dioxyflavonols 229.
Bülow (C.), Kondensationsrk. des Phtalylbenzoylacetons 231.
Fels (B.), Abkömmlinge der Chinolinsäure 232; der Cinchomeronsäure 233.
Kusel (H.), Isocarbostyrilderivv. mit m-substituiertem Benzolkern 235.
Löffler (K.), Derivv. des α-Pikolyl- und α-Pikolylmethyl-Alkins. — Coniceine 237.
Lévy (N.), Anbau der Cocapflanze und Gewinnung des Cocains in Peru 238.
Abderhalden (E.) u. Bergell (P.), Epinephrin (Adrenalin) 239.
Korschun (G.), Einw. von Hydrazin und Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester 239. 240. — Methylester der 2,5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure 240.
Wheeler (H. L.) und Johnson (T. B.), Pyrimidinderivv.: 5-Methylcytosin 240.
Fok (C.), Chem. Natur des Histons; Proteïde, aus denen es extrahiert wird 243.
Halimard (J.), Aus den Froscheiern gewonnenes Albumin 243.
Hugounenq (L.), Albumin aus Fischrogen 244.
Rothera (C. H.), N-Bindung im Eiweifs 244.

Physiologische Chemie.

Davies (S. H.) und Mac Lellan (B. G.), Gehalt der Kakaobohne an Kakaobutter 244.
Bourquelot (E.), Unverträglichkeit des Gummi arabicum beruhend auf seinen oxydierenden Eigenschaften 245.
Chodat (R.) und Bach (A.), Oxydierende Fermente 245.
Harrington (H. H.) und Fraps (G. S.), Zus. von Texas-Baumwollsaatmehl 245.
Becquerel (P.), Durchlässigkeit der Samenschale gewisser getrockneter Samen für die Gase der Atmosphäre 246.
Bokorny (Th.), Physiologische Vertretbarkeit gewisser Elemente. Verss. mit Blütenpflanzen 246.
Dandeno (J. B.), Beziehung der Massenwirkung und der physikalischen Affinität zur Toxizität 246.
Loew (O.) und Honda (S.), Einfluss des Mangans auf Waldbäume 247.
Fukutome (Y.), Einfluss von Mangansalzen auf Lein 247.
Nakamura (M.), Anregende Wirkung von Zink-, Kobalt- und Nickelsalzen auf Kulturpflanzen 247; von Lithium- und Cäsiumsalzen auf Phanerogamen 247.
Loew (O.), Behandlung von Feldfrüchten mit Reizstoffen 248.
Bahadur (R.), Einw. von Nitroprussidnatrium auf Pflanzen 248.
Kawakita (I.), Verhalten von Guanidin zu Pflanzen 248.
Green (A. R.), Einw. von Radium auf Mikroorganismen 248.
Toyonaga (M.), Kalkgehalt verschiedener tierischer Organe 249.
Gatin-Gružewska (Z.), Reines Glykogen 249.
Loeschke (H.), Chemisch gebundenes Glykogen in den Organen 250.
Völtz (W.), Serumhüllen der Milchkügelchen 250.
Abelous (J. E.) und Ribaut (H.), Nichtexistenz des Philothions 250.
Filehne (W.) und Biberfeld, Aufnahme von W. und Salz durch die Epidermis und Hygroskopizität einiger Keratingebilde 251.
Schütz (J.), Hemmung der Pepsinwirkung durch Salze 251.
Rosenberg (S.) und Oppenheimer (C.), Resistenz von genuinem Eiweifs gegenüber der tryptischen Verdauung 251.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Gorini (C.), Verteilung der Bakterien im italienischen Granakäse 252
Kozai (Y.) und Loew (O.), Fungicide Wirkungen von Pilzkulturen 252. — Existenz des Pyocyanolysins 252.
Rodella (A.), Bedeutung der streng anaeroben Buttersäurebacillen für den Reifungsprozefs der Hartkäse 252.
Boekhout (F. W. J.) u. Ott de Vries (J. J.), Blähung im Edamer Käse 253.
Sawamura (S.), Mikroben des Nukamiso 253.
Bordas (F.), Sterilisierung von Kork 254.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Svoboda (H.), Beschaffenheit und Menge der beiden Kärntner Hauptlandesrassen 254.
Fendler (G.), Bräunen und Schäumen von

Butter und Margarine beim Braten 254. — Ausschliefslich mit Kokosfett hergestellte Margarine 254.
Laboratoire municipal de Paris, Branntweine aus Wein, ihre Derivv., Verfälschungen und ihre Analyse nach dem sog. Verf. „der chemischen Funktionen" 255.
Roux (E.), Zustand der Stärke im altbackenen Brot 255.

Agrikulturchemie.

Lemmermann (O.), Agrikulturchemie 255.
Aso (K.), Einfluss des verschiedenen Verhältnisses von Kalk zu Magnesia auf das Wachstum des Reises 255. — Anwend. von Manganchlorid beim Reisanbau 256.
Dumont (J.), Vollständige Humusdünger 256.

Analytische Chemie.

Jackson (D. D.), App. zur direkten Best. des spez. Gewichtes von Zement 256.
Somermeier (E. E.), Formen des S in Kohlen, deren Heizwert und ihr Einfluss auf die Verbrennungswärmen 257.
Alexander (H.), Gasmessung und Gasanalyse 257.
Katayama (T.), Best. des assimilierbaren Gehalts des Bodens an Kalk und Magnesia 258.
Gardner (W. M.) und North (B.), Beständigkeit der eingestellten Lsgg. von Kaliumpermanganat und Ammoniumoxalat 258.
André (E.), Abscheidungen in essigsaurem Methylgrün 258.
Helly (K.), Modifikation der Zenkerschen Fixierungsflüssigkeit 258.
Sand (H. J. S.) u. Hackford (J. E.), Elektrolytische Best. geringer Arsenmengen 259.
Lunge (G.), Analyse des Natriumnitrits 259.
Kettler (E.), Best. des Calciums 259.
Richards (Th. W.) u. Bisbee (H.), Quantitative elektrolyt. Fällung von Cu 260.
Jannasch (P.) und Bettges (W.), Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram durch Hydrazin und die Best. der letzteren beiden Metalle 260. — Best. des Palladiums u. dessen Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin 261.
Maxson (R. N.), Best. von Gold 261.
Vitali (D.), Van Deensche Rk. 262.
Pringsheim (H. H.), Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur qualitativen Analyse organischer Substanzen 262.
Gnehm (R) und Kaufler (F.), Best. des Methylalkohols im Formaldehyd 262.
Seyewetz (A.) und Gibello, Best. des Formaldehyds und seiner Polymeren 263.
Kollo (C.), Rasche Best. des Fettgehaltes der Milch 263.
Bryant (A. P.), Best. von Fett mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff 263.
Kühl (H.), Best. der Verseifungszahl des Bienenwachses nach v. Hübl 263.
Robin (L.), Best. der flüchtigen SS. im Wein 264.
Reichart (A.) und Purucker (G.), Extrakbestst. in Gersten 264.
Herrmann (A.), Best. des Glycerins im Harn 265.
Oefele (F.), Vereinbarung für systematische Kotanalysen 265.
Atwood (W. P.), Anwendung von Anilinöl bei der Best. der Beschwerungsmittel in Anilinfarben 265.
Glücksmann (C.), Best. von Gerbstoff 265.
Harvey (T. F.), Best. der Jodabsorption des Terpentinöles 265.
Hirschsohn (E.), Unterscheidung einiger Gummisorten des Handels 266.
Fendler (G.), Unters. des Kautschuks und Rohkautschuks 266.
Valenta (E.), Ermittlung des Gehaltes von Papier an verholzten Fasern mittels des Kolorimeters 267.

Technische Chemie.

Schenck (R.), Theorie des Hochofenprozesses 268.
Laszczynski (St.), Elektrolytische Metallgewinnung aus Erzen mittels unl. Anoden 268.
Sharwood (W. J.), Abtreiben von silber- oder gold- und silberhaltigen Platinlegierungen 268.
Meunier (L.), Alkalisierung des Zuckersaftes 269.
Sadtler (S. S.), Kitte 269.
Löbel (L.), Entwickeln in alkal. Lsg. mit Entwicklern, die sonst nur in Sulfitlsg. zu wirken pflegen 269.
de Loverdo (J.), Ersticken der Kokons durch künstliche Kälte 269.
Margosches (B. M.), Viskose 269.
Rakusin (M.), Optische Unters. der Naphta und ihrer Destillationsprodd. 270.
Ogloblin (W. N.), Anilin-Toluidinöle aus russischer Naphta 270.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Alkylaminoacetobrenzkatechin (Alkylamino-o-dioxyacetophenon) 270*. — Darst. der Diazoverbb. sulfurierter m-Diamine 271*.
Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel 271*.
Von der Lippe (J.), Erzeugung von Zementstahl 271*.
Grötzer (O.), Galvanische Batterie 272*.
Oehler (K.), Darst. substantiver Disazofarbstoffe 272*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Azofarbstoffen aus α-Aminoanthrachinon 272*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von gelben, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen 273*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Elektrolytische Darst. von Azofarbstoffen 273*.
Kalle & Co., Darst. eines besonders zur

Farblackdarst. geeigneten Monoazofarbstoffs 273*.
Turner (J.), Darst. eines gelben Farbstoffs 273*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von orangeroten Farbstoffen der Akridinreihe 273*. — Darst. eines gelben substantiven Schwefelfarbstoffs 274*. — Darst. eines orangegelben Schwefelfarbstoffs 274*.
Cassella (L.) & Co., Darst. eines orangebraunen Schwefelfarbstoffs 274*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von violettblauen bis violetten substantiven Schwefelfarbstoffen 274*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. bromierten Indigos 275*.
Von Gernet Copper llm., Auslaugen von oxydierten und kohlensauren Kupfererzen mittels schwefliger Säure 275*.
Witt (O. N.), Darst. photographischer Silberhaloidgelatineemulsionen 275*.
Abel (J.), Janson (F.) und Rocke (E.), Darst. von Sorelzement 276*.

— —

Bibliographie 276.

Namenregister.

Abderhalden, E. 239.
Abel, J. 276.
Abelous, J. E. 250.
Alexander, H. 257.
André, E. 258.
Anselmino, O. 208.
Aso, K. 255. 256.
Atwood, W. P. 265.
Auwers, K. 202. 207. 212.
Bach, A. 245.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 274.
Bahadur, R. 248.
Becquerel, P. 246.
Bening, A. 185.
Bergell, P. 239.
Berger, E. 176.
Bergs, E. 210. 211.
Bettges, W. 260. 261.
Bevan, E. J. 197.
Biberfeld 251.
Bichat, E. 175.
Bisbee, H. 260.
Blanc, G. 183. 184.
Blanksma, J. J. 199. 200. 205.
Blondlot, R. 174.
Bodroux, F. 201.
Boedke, P. 171.
Boehringer, C. F. & Söhne 273.
Boekhout, F. W. J. 253.
Bokorny, Th. 246.
Bone, W. A. 183.
Bordas, F. 254.
Bose, E. 173.
Bourquelot, E. 245.
Bouveault, L. 183. 184. 195.
Bradshaw, L. 197.
Braumann, M. 190.
Braun, J. v. 181.
Bredig, G. 175.
Brochet, A. 172.
Brühl, J. W. 220. 221. 223.
Brunt, A. P. 263.
Bull, C. 231.
Bunday, H. P. 173.
Cassella, L. & Co. 274.
Charpentier, A. 174.
Chodat, R. 245.
Cone, L. H. 225.
Cross, C. F. 197.
Cyanid-Gesellschaft m. b. H. 271.
Dandeno, J. B. 246.
Davies, S. H. 244.
Dawson, H. M. 176.
Delange, R. 187.
Deutsche Thermophor A.-G. 169.
Dixon, A. E. 201.
Dobroserdow, D. 177. 201.
Dresel, A. 204.
Drugman, J. 183.
Dumanski, A. 180.
Dumont, J. 256.
Eisenschmidt, C. 228.
Elster, J. 174.
Elvove, E. 187.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 272.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 270. 271. 273. 274. 275.
Fawsitt, Ch. E. 198.
Fels, B. 232. 233.
Fendler, G. 254. 266.
Féry, Ch. 169.
Filehne, W. 251.
Foà, C. 243.
Franklin, E. C. 173.
Fraps, G. S. 245.
Freundler, P. 229.
Fukutome, Y. 247.
Galimard, J. 243.
Gardner, D. 172.
Gardner, W. M. 258.
Gatin-Gružewska, Z. 249.
Geer, W. C. 170.
Geitel, H. 174.
Gerassimoff, D. 172.
Gibello 263.
Glücksmann, C. 265.
Gnehm, R. 262.
Gomberg, M. 225.
Goodson, E. E. 176.
Gordon, D. 171.
Gorini, C. 252.
Gosio, B. 175.
Green, A. R. 248.
Grimal, E. 224.
Grötzer, O. 272.
Hackford, J. E. 259.
Harrington, H. H. 245.
Harvey, T. F. 265.
Heinemann, F. 192.
Hellsing, G. 196.
Helly, K. 258.
Herrmann, A. 265.
Herrmann, L. 198.
Herz, W. 178.
Hewitt, J. Th. 203.
Hirschsohn, E. 266.
Höber, R. 171.
Hoepner, C. 189.
Hofmann, K. A. 180.
Hogounenq, L. 244.
Holleman, A. F. 194.
Honda, S. 247.
Jackson, D. D. 256.
Jannasch, P. 260. 261.
Janson, F. 276.
Johnson, T. B. 240.
Johnston, M. E. 187.
Jong, A. W. K. de 192. 193.
Joseph, A. F. 227.
Kalle & Co. 273.
Kanolt, C. W. 173.
Kastle, J. H. 187.
Katayama, T. 258.
Katschalowsky, A. 229.
Kaufler, F. 262.
Kawakita, I. 248.
Kenner, J. 203.
Kettler, E. 259.
Klages, A. 214.
Klason, P. 187.
Kling, A. 183.
Kock, A. C. de 204.
Kollo, C. 263.
Konowaloff, M. 199. 200.
Korschun, G. 239. 240.
Kostanecki, St. v. 229.
Kozai, Y. 252.
Kühl, H. 263.
Kusel, H. 235.
Laboratoire municipal de Paris 255.
Laszczynski, St. 268.
Lenher, V. 180.
Lemmermann, O. 255.
Lévy, N. 238.
Lincoln, A. T. 170.
Löb, W. 170.
Löbel, L. 269.
Löffler, K. 237.
Loeschke, H. 250.
Loew, O. 247. 248. 252.
Loverdo, J. de 269.
Lumière, A. 198.
Lumière, L. 198.
Lunge, G. 259.
Lwow, V. 185.
Mac Kee, G. W. 199.
Mackenzie, J. E. 227.
Mac Lellan, B. G. 244.
Magri, G. 169.
Mailhe, A. 219.
Mameli, E. 214.
Margosches, B. M. 269.
Marko, D. 185.
Mayer, P. 228.
Maxson, R. N. 261.
Mellor, J. W. 197.
Meunier, L. 269.
Meyer 169.
Michaelis, A. 228.
Moore, B. 182.
Morgan, J. L. R. 173.
Moureu, Ch. 187.
Nakamura, M. 247.
North, B. 258.
Oefele, F. 265.
Ogloblin, W. N. 270.
Oehler, K. Anilin- und Anilinfarb.-Fabrik 272.
Oppenheimer, C. 251.
Ortoleva, G. 194.

Ott de Vries, J. J. 253.
Paschen, F. 178.
Pavesi, V. 224.
Perrin, F. 198.
Petit, J. 172.
Pringsheim, H. H. 262.
Pschorr, R. 206.
Purucker, G. 264.
Rakusin, M. 270.
Ramsay, Sir W. 179.
Reichart, A. 264.
Renz, C. 179.
Reverdin, F. 204.
Ribaut, H. 250.
Richards, Th. W. 260.
Richter, W. 208.
Riiber, C. N. 217. 218.
Roaf, H. E. 182.
Robin, L. 264.
Rocke, E. 276.
Rodella, A. 252.
Rosenberg, S. 251.
Rosenheim, A. 186.
Rothera, C. H. 244.
Roux, E. 255.
Ruijter de Wildt, J. C. de 227.
Sabatier, P. 219.
Sadtler, S. S. 269.
Sand, H. J. S. 259.
Sander, W. 192.
Sawamura, S. 253.
Schenck, R. 268.
Schetelig, J. 218.
Schlaepfer, C. 224.
Schreinemakers, F. A. H. 170.
Schütz, J. 251.
Sentschikowski 199.
Seyewetz, A. 263.
Sharwood, W. J. 268.
Shepherd, E. S. 181.
Silberbach, M. 206.
Silk, H. 203.
Singer, L. 186.
Smith, W. 176.
Somermeier, E. E. 257.
Speyers, C. L. 171.
Stadnikow, G. 219.
Svoboda, H. 254.
Teeple, J. E. 182.
Tilden, W. A. 220.
Tommasi, D. 180.
Toyonaga, M. 249.
Traube, W. 188. 198.
Tschelinzew, W. 181. 183
Turner, J. 273.
Ullmann, F. 224.
Ulrich, H. 210.
Valenta, E. 267.
Vassallo, G. 194.
Vitali, D. 262.
Völtz, W. 250.
Von der Lippe, J. 271.
Vongerichten, E. 226.
Von Gernet Copper lim. 275.
Wagner, D. 185.
Wahl, A. 195.
Weilinger, K. 226.
Wheeler, H. L. 240.
Windaus, A. 184.
Winternitz, F. 211.
Witt, O. N. 275.
Wosnesenski, N. 183
Zawidzki, L. v. 172. 186

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tag der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 7. Juli 1904.

12h. E. 9810. **Elektrolytischer Apparat**; Zus. z. Pat. 146945. Francis Edward Elmore, London. 31/12. 1902.

12a. G. 18278. **Kupfersulfat**, Verfahren zur Darstellung von reinem — unter gleichzeitiger Gewinnung von Ätzalkali und Salzsäure mit Hilfe der Elektrolyse. Henri Michel Granier, Asnières, Frankr. 15/4. 1903.

16. M. 23687. **Düngemittel**, Verfahren zur Herstellung eines aus Ferriphosphat bestehenden —. Dr. Eduard Meusel. Liegnitz. 20/6. 1903.

18a. R. 16274. **Feinkörnige Erze**, Verfahren zum Zusammenbacken von — im elektrischen Ofen. Marcus Ruthenburg, Harrisburg, Penns., V. St. A. 19/7. 1901.

22d. F. 18292. **Baumwollfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/12. 1903.

22g. K. 26772. **Weisse Farbe**, Verfahren zur Herstellung einer —. Joh. Ev. Kollinger, München. 21/10. 1903.

38c. St. 7932. **Mineralölemulsionen**, Verfahren zur Herstellung von —. Julius Stockhausen, Crefeld. 13/12. 1902.

53l. O. 4377. **Seemuschein**, Verfahren zur Vorbereitung von — zwecks Herstellung eines Extrakts. Johannes Claudius van Oterendorp, Norderney u. Jann Lottmann, Norddeich. 14/11. 1903.

78c. St. 7700. **Gekörnte Chloratsprengstoffe**, Verfahren zur Herstellung —. Freiherr Hans v. Schleinitz, Kriewald, Oberschl. 13/8. 1902.

80a. L. 19306. **Zementsteinkörper**, Verfahren zur Herstellung von —. Bernhard Löhr, Frankfurt a. M. 29/2. 1904.

11. Juli 1904.

8b. F. 18433. **Wasserdichter Stoff**, Verfahren zur Herstellung von —. Isidor Frankenburg & Sons Ltd., Salford, Engl. 28/1. 1904.

12e. H. 28790. **Absorption**, Verfahren zur Herbeiführung der — von Gasen durch Flüssigkeiten. Chemisch technische Fabrik Dr. Alb. R. W. Brand & Co., G. m. b. H., Charlottenburg. 27/8. 1902.

12q. A. 10213. **Bromlecithin**, Verfahren zur Darstellung von —. Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin. 27/7. 1903.

12q. F. 17184. **Aminophloroglucindisulfosäureanhydrid**, Verfahren zur Darstellung von —. Dr. G. Froemsdorff, Mannheim. 8/1. 1903.

22a. B. 35185. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung gelber bezw. orangegelber, besonders zur Farblackbereitung geeigneter —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/9. 1903.

22f. C. 12228. **Ultramarin**, Verfahren zur Herstellung von —. Charles Frederick Cross, London. 9/11. 1903.

Klasse:

26d. B. 31427. **Ammoniak**, Verfahren zur Abscheidung des — aus den Gasen der trocknen Destillation von Kohle, Holz, Torf u. dgl. Fa. Franz Brunck, Dortmund. 8/4. 1902.

53c. L. 19099. **Kartoffelkonserven**, Verfahren zur Herstellung von —. Friedrich Heinrich Lankow, Kiel. 20/1. 1904.

14. Juli 1904.

10c. A. 9065. **Torf**, Verfahren und Vorrichtung zur ununterbrochenen elektroosmotischen Entwässerung von — unter stetiger Bewegung der Torfmasse. Schwarzer Diamant, Adler & Kittler, Memel. 23/6. 1902.

12i. D. 13209. **Hydrosulfite**, Verfahren zur Darstellung von — aus fein verteiltem Metall und freier schwefliger Säure. L. Descamps, Lille, Frankr. 18/1. 1903.

12i. K. 24617. **Magnesiumsuperoxyd**, Verfahren zur Darstellung von hochprozentigem — unter Anwendung von Ammoniumsalzen. Alfred Krause, Berlin. 26/7. 1901.

12o. C. 11406. **Acetyldiaminophenolsulfosäure**, Verfahren zur Darstellung einer —. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 17/1. 1903.

12o. C. 11770. **Acetyldiaminophenolcarbonsäure**, Verfahren zur Darstellung einer —. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 28/5. 1903.

12o. C. 12204. **Cyandialkylacetylharnstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 31/10. 1903.

12p. C. 11920. **CC-Dialkyliminobarbitursäuren**, Verfahren zur Darstellung von —. Fa. E. Merck, Darmstadt. 11/7. 1903.

12p. C. 12181. **Barbitursäure**, Verfahren zur Darstellung der — und ihrer Homologen. Firma E. Merck, Darmstadt. 11/7. 1903.

12q. B. 35840. **Halogenfluorane**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/11. 1903.

22b. F. 18127. **Oxazinderivate**, Verfahren zur Darstellung von — der Anthrachinonreihe. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 23/10. 1903.

22d. K. 26357. **Blauer Schwefelfarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 26/11. 1903.

49l. C. 12458. **Wolframhaltige Legierungen**, Verfahren zur Herstellung — durch mechanische Fliessvorgänge. Centralstelle f. wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg. 29/1. 1904.

57b. G. 18840. **Silbersalz-Emulsionen**, Verfahren zur Herstellung von — v. gleichbleibender Empfindlichkeit. Johannes Gaedicke, Berlin. 5/9. 1903.

85b. W. 20119. **Freie Kohlensäure**, Verfahren zur Fernung der in Gebrauchswässern enthaltenen — Heinrich Wehner, Frankfurt a. M. 16/1. 1903.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 3. 20. Juli.

Apparate.

Giuseppe Magri, *Ein neues Thermometer für Kryoskopie und Ebullioskopie bei niederen Temperaturen.* Dieses Thermometer ist ein gewöhnliches WALFERDINsches mit 2 Behältern, ist aber in einer bestimmten Entfernung von der Kugel rechtwinklig gekrümmt und trägt etwas hinter der Krümmung im horizontalen Teil eine kleine Anschwellung, in der das Tröpfchen Quecksilber sich befindet. In dieser Ausführungsform ist das Thermometer vollkommen geschützt, ein Bruch desselben oder eine Beschädigung, wie sie bei der ursprünglichen Form beim Arbeiten leicht geschehen kann, so gut wie ausgeschlossen. Bezugsquelle des so modifizierten WALFERDINschen Thermometers bei BAUDIN-Paris. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 387—88. 14/5. [5/3.] Pisa. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Deutsche Thermophor A.-G., *Thermophorwasserbad nach Norrenberg.* In einen Kasten mit Thermophor, der 10 Minuten in h. W. eingestellt wird, wird h. W. eingefüllt. W. von 76° Einfüllungstemperatur zeigt nach 2 Stunden noch 70°. Das Bad ist besonders zum Abdestillieren niedrigsd. feuergefährlicher Fll. geeignet, z. B. Ä., Bzn. oder zum Warmhalten von Rk.-Gemischen, kann auch im Freien benutzt werden. (Chem.-Ztg. **28**. 481. 18/5.) WOY.

Meyer, *Spritzflasche „Lungenschoner".* In das Mundstück der Spritzflasche ist ein Rückschlagsventil eingeschoben, das beim Auswaschen mit h. W., NH_3, H_2S-W., Schwefelammonium das Zurücksteigen von Dämpfen und Gasen verhindert und das Auswaschen automatisch macht, bis der Überdruck ausgeglichen ist. Ein Druck auf das hervorragende Röhrchen des Rückschlagventils unterbricht den Strahl. Zu beziehen durch STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf. (Chem.-Ztg. **28**. 481. 18/5.) WOY.

Ch. Féry, *Über ein neues Pyrometer.* Das Prinzip des vom Vf. konstruierten App. (Fig. s. C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 979) ist folgendes. Ein Fernrohr, dessen Fadenkreuz aus 2 sehr feinen Fäden aus Fe und einer Cu-Ni-Legierung besteht, empfängt die Wärmestrahlen des Ofens, auf welchen es gerichtet wird. Der Kreuzrahmen der Fäden des Fadenkreuzes, welches eine der Lötstellen des Thermoelementes vorstellt, erhitzt sich, und der entstehende Strom wirkt auf die Nadel eines Galvanometerquadranten, welcher als Registrierapp. dient. Wenn das Objektiv aus einem wenig absorbierenden Material, wie Steinsalz oder Flufsspat, besteht, so ist die entstehende Ablenkung proportional der absoluten Temperatur des h. Körpers. Bei den Pyrometern der Technik, deren Objekte aus Glas bestehen, mufs die Graduierung durch Vergleich mit einem Pyrometer mit Flufsspatobjektiv hergestellt werden. Anordnungen, auf die Vf. hier nicht näher eingehen kann, machen die Angaben des App. unabhängig von der Entfernung u. dem Umfang des h. Körpers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 701—2. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Walter Löb, *Bemerkung über Ionenreaktionen in der organischen Chemie.* Die Arbeit von GOLDSCHMIDT (Z. f. Elektrochemie **10**. 221; C. **1904**. I. 1543) veranlaßt den Vf. zu dem Hinweis, daß er bereits (Z. f. Elektrochemie **3**. 42; C. **96**. I. 521) die Annahme, auch die organischen Rkk. seien Ionenrkk., eingehend behandelt u. an der Esterb. und Reduktion der Nitrokörper näher ausgeführt habe. Hierbei ist auch auf den systematischen Vorteil, Säurechloride, Amide usw. als salzartige Verbb. aufzufassen, den GOLDSCHMIDT erwähnt, bereits in dem Sinne aufmerksam gemacht, daß die leichte Austauschbarkeit des Säurehydroxyls gegen Chlor, Amid usw. die Spaltungsform der SS. in Säurerk. u. Hydroxylanion begründe. (Z. f. Elektrochemie **10**. 367—68. 20/5. [1/5.] Bonn.) WOY.

A. T. Lincoln, *Das ternäre System: Benzol, Essigsäure und Wasser.* In einer früheren Arbeit (The Journ. of Physical Chem. **4**. 161; C. **1900**. II. 4) hat Vf. gezeigt, daß das System Bzl., W. und A. dem Massenwirkungsgesetz folgt. Die Angabe WADDELLS (The Journ. of Physical Chem. **3**. 233; C. **98**. II. 166), daß dasselbe für das System Bzl., Essigsäure u. W. nicht gelte, hat zu einer Wiederholung der WADDELLschen Verss. Anlaß gegeben. Besondere Schwierigkeiten bereitet die Feststellung des Entmischungspunktes der homogenen Lgg.; durch fehlerhafte Best. desselben sind die Resultate WADDELLS ungünstig beeinflußt. Bei genauer Unters. zeigte sich, daß auch in dem genannten System die Gleichgewichtsverhältnisse mit großer Annäherung durch die Massenwirkungsformel wiedergegeben werden. Die Isothermen für 25 u. für 35° bestehen je aus zwei sich unter einem bestimmten Winkel treffenden Geraden u. gehen einander parallel; der Exponentialfaktor ist mithin konstant wie in dem Falle chemischer Rkk. (The Journ. of Physical Chem. **8**. 248—56. April. [Febr.] Univ. of Illinois.) MITTASCH.

William C. Geer, *Kristallisation in Systemen aus drei Komponenten.* Die Unters. betrifft die Zus. der Phasen, welche sich beim Abkühlen eines ternären Systems abscheiden. Der allgemeine Teil knüpft an die bekannte Darst. im Dreiecksdiagramm an, wobei folgende Fälle diskutiert werden: 1. Systeme ohne Verbb. 2. Systeme mit Verbb., a) die Verb. beständig bei ihrem F., b) die Verb. unbeständig. Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten werden auf folgende Systeme angewendet, deren Gleichgewichtsverhältnisse bereits klar erforscht sind: 1. $CuCl_2$, KCl, W. 2. K_2SO_4, $MgSO_4$, W. 3. $FeCl_3$, HCl, W. 4. Au, Cd, Sn. Durch Konstruktion von Kristallisationskurven ist es in jedem Falle möglich, der Zus. einer unter bestimmten Bedingungen sich ausscheidenden festen Phase vorauszusagen. Ein näheres Eingehen auf den Inhalt der Arbeit ist ohne die darin benutzte graphische Darst. unmöglich. (The Journ. of Physical Chem. **8**. 257—87. April. Ithaca. Cornell. Univ.) MITTASCH.

F. A. H. Schreinemakers, *Dampfdruck im System: Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol.* II. (cf. Z. f. physik. Ch. **47**. 445; C. **1904**. I. 1050.) Die Verdampfungskurven des Systems werden abgeleitet, speziell die bei 66°, an der Hand der früher gezeichneten Diagramme, kürzer die bei 34,8, 50 u. 60°. Ferner werden die für einen konstanten Druck (380 mm) geltenden Verdampfungskurven gezeichnet und diskutiert und Material für analoge gegeben. Der Einfluß einer dritten Komponente auf den Dampfdruck und den Kp. binärer Gemische wird an der Hand der früher gegebenen Daten besprochen u. das Material nach verschiedenen Gesichtspunkten tabellarisch zusammengestellt. Fügt man zu einem binären Ge-

misch von 23,3% A. und 76,7% CCl_4 Bzl., so wird der Kp. erhöht; bei einem Gemisch von 56,1% A. und 43,9% CCl_4 erniedrigt Zusatz von Bzl. den Kp. Die Änderung des Dampfdruckes eines binären Gemisches durch Zusatz eines dritten Körpers wird an der Hand einer komplizierten Formel ausführlich theoretisch diskutiert. (Z. f. physik. Ch. **43**. 257—88. 7/6. Leiden. Anorg. chem. Lab. Univ.) W. A. Roth-Berlin.

C. L. **Speyers**, *Molekulargewichte von Flüssigkeiten und Association.* Statt aus dem abweichenden Verhalten von Lsgg. bezüglich der Dampfdruckerniedrigung den Grad der molekularen Association, bezw. Dissoziation zu berechnen, ist es nach dem Vf. zweckmäfsiger, den die Abweichung darstellenden Faktor a direkt als Faktor der chemischen Aktivität zu betrachten. Je nachdem $a < 1$ oder > 1, ist die Aktivität gröfser oder kleiner als die n. chemische Aktivität einer Fl. — Die theoretischen Entww. betreffen den Fall zweier flüchtiger, nicht in allen Verhältnissen mischbarer Fll.; als experimentelle Grundlage werden die Messungen von Konowalow über Gemische von *Anilin* mit Amylen und von *Nitrobenzol* mit Methyljodid, Amylen, Ä. und Pentan benutzt. Es ergibt sich hierbei, dafs Anilin in reinem Zustande eine höhere Aktivität als in konz. Lsg. von Amylen besitzt. Der Aktivitätsfaktor von Nitrobenzol ist in Methyljodid u. in Ä. nahezu konstant; er wächst in Amylen und in Pentan mit Zunahme der Nitrobenzolkonzentration. (Am. J. Science, Silliman [4] **17**. 427—36. Juni. **1904**. [11/12. 1903.].) Mittasch.

P. **Boedke**, *Zur Theorie der Sättigungserscheinungen binärer Gemische.* Vf. glaubt, dafs durch die Unters. der kritischen Löslichkeitserscheinungen die Theorie der Lsgg. ähnlich erweitert werden kann wie die Gastheorie durch die Unters. der kritischen Verdampfung. Die Beobachtungen von Rothmund (Z. f. physik. Ch. **26**. 433; C. **98**. II. 573) werden mathematisch behandelt. Es wird mit Hilfe des Rothmundschen Gesetzes vom geraden Durchmesser eine Gleichung abgeleitet, die die Deformation der p—v-Kurven im kritischen Sättigungsgebiet darstellt und der van der Waalsschen Zustandsgleichung analog ist. Aus der Gleichung folgt eine mathematische Beziehung zwischen den Konzentrationen der miteinander im Gleichgewicht stehenden Lsgg., die sich an Rothmunds Beobachtungsmaterial befriedigend verifizieren läfst. Die letzten Konsequenzen lassen sich nicht ziehen, weil das Molekulargewicht der Fll. unbekannt ist. (Z. f. physik. Ch. **43**. 330—44. 7/6. [Febr.] Berlin. Dissert. Univ.) W. A. Roth-Berlin.

Rudolf Höber und **Dora Gordon**, *Zur Frage der physiologischen Bedeutung der Kolloide.* Das Gesetz von du Bois-Reymond, bezüglich der elektrischen Erregung von Muskeln oder kontraktilem Plasma, legt Vf. folgendermafsen aus: Erregung, d. h. Ausfällung, kommt um so eher zu Stande, je schneller Ionen an die erregbaren Objekte heran transportiert werden. — Bekanntlich werden Protoplasten durch Narkotika in ihrer Erregbarkeit herabgesetzt. Die Vff. zeigen, dafs sich auch das Plasmahautkolloid Lecithin durch $CHCl_3$-, resp. Ätherdampf, Chloralhydrat narkotisieren läfst, d. h. in der mit den Narkoticis beladenen Lecithinlsg. erzeugt $Ca(NO_3)_2$-Lsg. einen geringeren Nd. Durch den Zusatz des Narkotikums, das für das Lipoid Lecithin ein Lösungsmittel ist, wird W. ein besseres Solvens für Lecithin, aus dem es dann weniger leicht ausfällt als sonst. — Loeb hat darauf aufmerksam gemacht, dafs einwertige Kationen allgemein toxisch auf Plasmahaut, zwei- und dreiwertige dagegen antitoxisch wirken. Die Erklärung für dieses Verhalten sehen die Vff. in den Verss. von Linder u. Picten (J. Chem. Soc. London **67**. 36. [1895]), wenn in diesen ein anodisches Kolloid mit der Mischung zweier Salze mit einwertigem Kation oder zweier Salze mit zweiwertigem Kation ausgefällt wird, so addierten sich die Wirkungen; wurde aber die Fällung durch ein Ge-

misch von ein- und zweiwertigem Kation vorgenommen, so tritt eine gegenseitige Hemmung ein. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 432—41. Zürich. Physiolog. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

André Brochet und **Joseph Petit**, *Einfluß der Wechselzahl auf die Elektrolyse mit Wechselstrom.* Die Vff. arbeiten mit sinusförmigem Wechselstrom von 7 bis 100 Wechseln pro Sekunde und einer Stromdichte von ca. 20 Amp. pro qcm. Die Elektrolytlsg. ist eine ca. 4-n. KCN-Lsg. Beim Cu nimmt die Auflösung der Anode regelmäßig mit der Wechselzahl ab. Fe, Co, Ni zeigen ein deutliches Maximum der Löslichkeit. Die Löslichkeit des Pt ist nicht unerheblich und steigt in dem untersuchten Bereich langsam, aber regelmäßig mit der Wechselzahl. Bei der Elektrolyse der H_2SO_4 zwischen Pb-Elektroden beeinflußt die Wechselzahl die Löslichkeit nur wenig; sie scheint mit steigender Wechselzahl schwach abzunehmen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1421—23. 6/6.) W. A. ROTH-Berlin.

J. von Zawidzki, *Zur Theorie der Pseudosäuren.* Wenn man auf Grund von HANTZSCHs Experimentaluntersuchungen die Existenz von Pseudosäuren annimmt, so kann man folgende Beziehung aufstellen:

$$R_1H \text{ (Pseudosäure) } s \rightleftharpoons R_2H \text{ (Säure) } y \rightleftharpoons R_2' + H' \text{ (Ionen) } x.$$

$x\,y\,s$ sind die entsprechenden Konzentrationen. Nach dem Massenwirkungsgesetz entstehen dann die Gleichungen $x^2 : y = k$, und $y : s = k_2$, wo jene die eigentliche Dissociationskonstante, diese die Isomerisationskonstante der Pseudosäure darstellt. Aus beiden ergibt sich $x^2 : s = k_1 \cdot k_2$. Da man aus der Leitfähigkeitsmessung das Verhältnis des ionisierten zum nichtionisierten Anteil erhält, so entsteht mit der vorstehenden Gleichung: $k_c = k_1 \cdot k_2 : (1 + k_2)$. Die durch Leitfähigkeitsmessung bestimmte *K.* k_c einer Pseudosäure ist stets kleiner als das eigentliche *K.* k_1 und kann nur identisch sein, wenn k_2 ∞ wird. Aus der Betrachtung der Hydrolyse des Na-Salzes einer sehr schwachen Säure, bezw. einer Pseudosäure ergibt sich die Gleichung: $k_1 = k_{H_2O} : k_1$, in Worten: Das Verhältnis von *K.* des W. zur Konstante der Hydrolyse des Na-Salzes einer Pseudosäure ist die eigentliche *K.* der letzteren. Man kann nun die Isomerisationskonstante $k_2 = k_c : k_1 - k_c$ berechnen. Die folgenden sind so nach Zahlen von HANTZSCH u. BARTH berechnet worden: 1. *Isonitrosomethylphenylpyrasolon* $<$ als 0,154. 2. *Isonitrosomethylpyrasolon* $<$ als 0,131. 3. *Isonitrosodiketohydrinden* $<$ als 0,011. 4. *o-Toluchinoxim* $<$ als 0,0198. 5. *p-Chinoxim* $<$ als 0,0187. 6. *Isonitrosothiohydantoin* $<$ als 0,00306. 7. *Äthylnitrolsäure* $<$ als 0,000778. 8. *Isatoxim* $=$ 0,00138. 9. *Äthylisatoxim* $<$ als 0,00467. 10. *Isonitrosoaceton* $<$ als 0,0506.

Da die Werte beträchtlich variieren, so könnte man verallgemeinernd die echten SS. als Pseudosäuren mit unendlich großer Isomerisationskonstante auffassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2298—2301. 11/6. [24/5.] Riga. Physiko-chem. Lab. d. Polyt.) MEUSSER.

D. Gardner u. **D. Gerassimoff**, *Bestimmung der Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren durch Messung der Leitfähigkeit.* Eine gesättigte Lsg. von $BaCO_3$ in W. muß merklich hydrolysiert sein. Die Vff. messen die Leitfähigkeit der gesättigten Lsg. von $BaCO_3$ in W. vom spezifischen Leitvermögen 2×10^{-6} bei 18° u. finden eine höhere Zahl als KOHLRAUSCH (Z. f. physik. Ch. **44**. 235; C. **1903**. II. 275) (28,6 statt 25,5 $\times$ 10^{-6}). Sie wiederholen die Messung in schwach alkal. Lsgg. (verd. NaOH), wo die Hydrolyse zurückgedrängt wird, und finden als Grenzwert, also als Leitvermögen der nicht hydrolysierten Lsg., 6,0 $\times$ 10^{-6}. Bei $BaSO_4$ wird das Leitvermögen durch NaOH-Zusatz kaum beeinflußt. (Z. f. physik. Ch. **48**. 359—64. 7/6. Göttingen Phys.-Chem. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Edward C. Franklin u. **Hamilton P. Cady**, *Über die Ionengeschwindigkeiten in flüssigem Ammoniak.* Vff. haben einen App. konstruiert, der eine Anwendung der von MASSON (Z. f. physik. Ch. **29**. 501; C. **99**. II. 513) angegebenen Methode zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in W. auf flüssiges Ammoniak gestattet. Die mit den Salzen NH_4NO_3, KNO_3, $NaNO_3$, NaCl und $AgNO_3$ ausgeführten Messungen haben ergeben, daſs die absoluten Geschwindigkeiten einwertiger Ionen in flüssigem Ammoniak bei —33° 2,4 bis 2,8 mal so groſs sind, wie in wss. Lsgg. bei 18°, und daſs sie mit den aus Leitfähigkeitsmessungen nach der KOHLRAUSCHschen Methode berechneten Geschwindigkeiten übereinstimmen. Betreffs der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 499—530. Mai. [23/2.] Leland Stanford jr. Univ. and the Univ. of Kansas.) ALEXANDER.

J. Livingston R. Morgan und **C. W. Kanolt**, *Verbindung der Lösungsmittel mit den Ionen.* Bei Überführungsversuchen mit $AgNO_3$ und $CuSO_4$ in gemischten Lösungsmitteln (Pyridin + W., bezw. A + W.) änderte sich die Konzentration der organischen Nichtelektrolyte an den Elektroden. Die Vff. schlieſsen, daſs in allen — gemischten und nichtgemischten — Lsgg. die Ionen je einen bestimmten Betrag des Lösungsmittels festhalten und mit ihm komplexe Ionen bilden. Es wird untersucht, welche Gestalt das Massenwirkungsgesetz durch die verschiedenen Verbindungsmöglichkeiten annimmt. Enthalten die komplexen Ionen je nur ein einfaches Ion, so gilt das einfache Gesetz, kondensieren sich zwei Ionen der einen Art mit Lösungsmittel zu einem Komplexion, oder tun es beide Ionenarten, so kann das Massenwirkungsgesetz in der von VAN'T HOFF vorschlagenen Form übergehen. Möglicherweise können sich die komplexen Ionen ihrerseits zersetzen und dadurch die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bei der Verdünnung ändern. Die Theorie steht mit der Dissociationstheorie im vollen Einklang, kann aber bisher unerklärte Punkte aufhellen. (Z. f. physik. Ch. **48**. 365—67. 7/6. [31/3.] und Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 635—37. Juni. [1/4.] Columbia. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Emil Bose, *Chemische Wirkung der Kathodenstrahlen.* Ca. 200 qcm heiſsgesättigter KOH-Lsg. werden im Vakuum ohne innere Elektroden lange Zeit der Wirkung von Kathodenstrahlen ausgesetzt. Es bilden sich H_2 und Knallgas, die der elektrolytischen Wirkung entsprechende H_2-Menge wird in einem H_2-Voltameter gemessen (in mehreren Tagen die etwa einem Coulomb entsprechende Menge). Im Vakuumgefäſs entwickelt sich die 10—30fache Menge H_2, der durch die kinetische Wirkung der Kathodenstrahlen entwickelt ist.

Vf. schätzt die von einem Kathodenstrahl transportierte Energie zu 239 kgm, die zur Dissociierung von W. verwendet, ca. das 1600fache der elektrolytischen H_2-Menge entwickeln würde. Doch wird ein groſser Teil der Energie in Wärme umgesetzt. Ferner wird der Elektrolyt zersetzt, wobei der löslichere O_2 im Elektrolyten zurückgehalten wird; denn bei längerem Warten nach dem Vers. würde O_2 frei, mitunter mit allen Zeichen einer Übersättigungserscheinung. — Die zweifellos chemische Wirkung der Kathodenstrahlen ist eine elektrochemische; diejenigen Wirkungen, wie die Färbungen der Alkalihaloide, die nicht als chemische in jedem Fall nachgewiesen, oder durch die Hitzewirkung der Strahlen wieder rückgängig gemacht werden können, sind Dissociationswirkungen der Strahlen. Nach der gewaltsamen mechanischen Trennung wird von den Dissociationsprodd. das beweglichste in den Gasraum gelangen (H oder bei den Alkalihaloiden Cl); bleiben beide im Elektrolyten, so vereinigen sie sich bei einer gewissen Temperatur wieder. Bei Becquerelstrahlen wird der dynamische Effekt den chemischen noch mehr überwiegen als bei den Kathodenstrahlen. Die Vorgänge sind an sich analog. Bei

ganz langsamen Kathodenstrahlen wird man vielleicht rein elektrochemische Wirkungen beobachten können. (Physikalische Ztschr. **5**. 329—31. 15/6. [20/5.].)
W. A. Roth-Berlin.

J. Elster und **H. Geitel**, *Radioaktivität von Erdarten und Quellsedimenten.* (Forts. von Physikalische Ztschr. **5**. 11; C. **1904**. I. 341.) Der mit einigen Abänderungen versehene App. und seine Handhabung wird beschrieben und die Aktivität verschiedener Erdarten, Gesteine u. Quellsedimente bestimmt (berechnet auf 125 g Substanz, Potentialabfall in einer Stunde, nach Abrechnung des normalen, durch die natürliche Ionisation der Luft verursachten Spannungsverlustes). Die aus Basalten der Marburger Gegend durch Verwitterung entstandenen Tone, Höhlenlehm und Ackererde aus Capri zeigen besonders hohe Zahlen (20, 102, 27; Fango von Battaglia ca. 30). Die Luft über Capri besitzt ein besonders hohes Leitvermögen. Über eine im Lauf der Zeit erfolgende Abnahme der Radioaktivität der Erdarten läßt sich noch nichts aussagen. — Die Aktivität der von dem W. der Baden-Badener Thermen abgesetzten festen Stoffe ist erheblich u. um so geringer, je weiter vom Ursprung der Quellen sie sich bilden. (Schlamm aus dem „Ursprung" 3000, aus der Hauptstollenquelle 1500—2000, aus den Kühlbassins 300—400, Sinter aus Leitungsröhren ca. 40; Fango aus Battaglia ca. 30, Urankaliumsulfat 3600.) Der Schlamm des „Ursprungs" brachte einen auf —2000 Volt geladenen, mit Sidotblende bestrichenen Schirm nach 2—3 Stunden durch seine Emanation zur szintillierenden Phosphoreszenz. Die Erde am Ursprung der Badener Quelle, ihre Gesteine und Verwitterungsprodd. zeigen keine abnorme Aktivität, wohl aber das Thermalw. (Himstedt). Bunsen hat in dem Schlamm kein Th oder U gefunden, fast nur $CaCO_3$ und organische Substanz. Die Kurve des Abfalls der induzierten Aktivität hat für den Badener Schlamm eine Form, die zwischen der für Ra und der für Th gültigen liegt. Möglicherweise enthält der Schlamm ein noch unbekanntes Element. Ein Sediment aus dem Nauheimer Kurbrunnen besitzt die Radioaktivität 1400. Die Zahlen geben ein Maß für die gesamte Radioaktivität der drei Strahlengattungen plus der Emanation. Die Stärke der photographischen Wirkung durch opake Schichten (β- und γ-Strahlung) kann ganz anders sein. Die aktiven Barytndd. aus dem Fangoschlamm verlieren in 100 Tagen etwa $^1/_3$ ihrer Wirksamkeit und geben Emanation (hauptsächlich α-Strahlung) aus. Die durch Elektrolyse auf Pt-Blechen niedergeschlagenen Schichten lassen keinen Verlust an Radioaktivität erkennen, geben keine Emanation aus und wirken durch Schichten von Al-Folie u. schwarzes Papier hindurch photographisch. (Physikalische Ztschr. **5**. 321—25. 15/6. [16/5.] Wolfenbüttel.)
W. A. Roth-Berlin.

Augustin Charpentier, *Aussendung von n-Strahlen nach dem Tode.* Getötete und mumifizierte Frösche senden noch monatelang, jedoch in abnehmendem Grade, n-Strahlen aus, deren Hauptausgangspunkt das Centralnervensystem bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1351—52. [30/5.*].)
Mittasch.

R. Blondlot, *Wirkung der n-Strahlen auf die Intensität des Lichtes, das ein kleiner elektrischer Funke, und das einige andere schwache Lichtstrahlen aussenden.* Vf. acceptiert eine von Jean Becquerel gegebene Erklärung, wonach die n-Strahlen von dem phosphoreszierenden Schwefelcalciumschirm absorbiert werden; der Schirm sendet neue n-Strahlen aus, die die Netzhaut empfänglicher machen; ähnliches gilt für alle phosphoreszierenden Körper. Bei kleinen elektrischen Funken, dunkelrotglühendem Metall u. dergl. kann man die größere Intensität des Leuchtens photographisch feststellen, und das Auge vermag nur unter dem Einfluß der n-Strahlen die kleinen Lichtschwankungen besser festzuhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1394—95. 6/6.)
W. A. Roth-Berlin.

E. Bichat, *Die Emission in der Richtung senkrecht zu den n- und n_1-Strahlen.* Die n_1-Strahlen werden von ihren Quellen intermittierend ausgesandt. Verbindet man die Quelle leitend (mittels eines Cu-Drahtes) mit der Erde oder dem einen Pol einer geerdeten Batterie, so erhält man eine konstante Emission von n-, resp. n_1-Strahlen. Die n-Strahlen kommen aus dem Boden, denn nach der Oxydation des Cu-Drahtes, der dadurch nichtleitend wird für n-Strahlen, hört die Emission auf. Läfst man die n- oder n_1-Strahlen aus einem konkaven Metallspiegel kommen, so konvergieren sie gegen den Krümmungsmittelpunkt des Spiegels. Die Strahlen sind also normal zur Oberfläche der Emission. Die Strahlen scheinen einen etwas kleineren Winkel zu bilden als die entsprechenden Krümmungsradien des Spiegels. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1395—96. 6/6.) W. A. Roth-Berlin.

E. Bichat, *Über die Emission von n- und n_1-Strahlen durch kristallisierte Körper.* Ein Quarzkristall sendet in der Richtung der Hauptachse n-Strahlen, senkrecht dazu n_1-Strahlen aus, ein isländischer Doppelspat umgekehrt. Andere positive oder negative Kristalle verhalten sich entsprechend. Turmalin, mit den Fingern erwärmt, elektrisiert sich in den beiden Hauptrichtungen verschieden; die entstehende Pyroelektrizität superponiert ihre Wirkung auf den Phosphoreszenzschirm über die entgegengesetzte Wirkung der n- und n_1-Strahlen. Vermeidet man Erwärmung, so verhält sich Turmalin wie der ebenfalls negative Doppelspat. Eine käufliche Leimplatte sendet senkrecht zur Fläche n_1-Strahlen, in der Richtung der Kante n-Strahlen aus; das dürfte damit zusammenhängen, dafs sich ein Satz dünner Gelatineplatten wie ein einachsiger negativer Kristall verhält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1396—97. 6/6.) W. A. Roth-Berlin.

Anorganische Chemie.

G. Bredig, *Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Nachtrag.* Die von J. H. Walton (Z. f. physik. Ch. **47**. 214; C. **1904**. I. 982) gebrauchte Wendung, dafs die Einw. des Jodats auf H_2O_2 als unmefsbar langsam anzusehen ist, ist so zu verstehen, dafs die Rk. relativ zu der des H_2O_2 mit J' vernachlässigt werden kann. In konz. Lagg. wirkt das Jodat merklich, wenn auch viel langsamer als Jodid, auf H_2O_2 ein (Tanatar). (Z. f. physik. Ch. **48**. 368. 7/6. [Apr.] Heidelberg.) W. A. Roth-Berlin.

B. Gosio, *Über die Zersetzung von Tellursalzen durch Mikroorganismen.* Zwischen As- und Tl-Rkk. bestehen auch in biologischer Hinsicht mannigfache Unterschiede. So ist die Zahl der von *Hyphomyceten* umwandelbaren Tellursalze eine ziemlich beschränkte; diese Rk. scheint aber direkt charakteristisch für das normale Hyphomycetenleben zu sein. Die Rk. tritt auch immer sehr schnell, unter günstigen Verhältnissen, in 2—3 Min., ein. Dagegen zeigt sich die As-Rk. in frühestens 15—20 Min., manchmal erst nach einer Stunde, beschränkt sich auf eine geringe Zahl von Hyphomyceten, tritt aber bei fast allen As-Verbb. ein. Je nach der Qualität der Keime, ihrer Lebensfähigkeit und auch je nach der Menge der Tellursalze erscheint eine dunkelbraune, braungrüne oder direkt schwarze, manchmal auch eine mehr violette Färbung. Zu den Verss. diente vornehmlich *Kaliumtellurit*, K_2TeO_3; aufser Hyphomyceten gaben auch *Schisomyceten* und die verschiedensten *Bakterien* mit der alkal. Lg. von K_2TeO_3 mehr oder weniger tiefe Schwärzungen, bezw. sogar Ndd. Diese Zers. der Tellursalze ist als ein Zeichen direkten Bakterienlebens anzusehen, und handelt es sich höchst wahrscheinlich um eine Reduktion des Tellursalzes, wohl unter B. verschiedener Verbb. je nach den wirkenden Mikroorganismen. Schliefslich verweist Vf. noch auf die mögliche praktische Anwendung dieser biologischen

Methode zum Nachweis von Mikroorganismen in Sera und zur Unterscheidung von verschiedenen Bakterienarten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 422—27. 24/4.) ROTH-Breslau.

Harry Medforth Dawson und **Ethel Elizabeth Goodson**, *Die Bildung von Perjodiden in Nitrobenzollösung. Teil II. Perjodide der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle.* Die Verss. betreffend die Natur der Perjodide, welche gebildet werden in Nitrobenzollsgg., die J u. KJ enthalten (DAWSON u. GAWLER, J. Chem. Soc. London **81**. 524; C. **1902**. I. 1039. 1313), sind auf die Jodide der anderen Alkalimetalle und auf die der alkal. Erdmetalle, sowie auf Ammoniumjodid und substituierte Ammoniumjodide ausgedehnt worden. Im allgemeinen besitzen diese Jodide ähnliche Eigenschaften wie das K-Derivat; die Enneajodide vom Typus $M^{I}J_9$ bezw. $M^{II}J_{18}$, welche die wesentlichen Bestandteile solcher mit J gesättigter Lsgg. sind, stellen wahrscheinlich den Grenztypus eines Perjodids dar, denn das verwandte Lösungsmittel scheint für die B. solcher Perjodide besonders geeignet zu sein, und Sättigung der Lsg. mit J begünstigt die B. des kompliziertesten Prod. — Enneajodide gewisser substituierter Ammoniumradikale sind bereits isoliert worden, und das analoge Verhalten der Alkalimetalle und alkal. Erdmetalle spricht für die Möglichkeit, daſs auch von diesen Metallen unter geeigneten Bedingungen Enneajodide zu erhalten sind. — Die Bromide der Alkalimetalle und in geringem Maſse die Chloride liefern in Nitrobenzollsg. gleichfalls Perjodide. — Von *Lithiumjodid* konnte eine Verb. mit Nitrobenzol und eine solche mit o-Nitrotoluol, von *Natriumpentajodid* eine Verb. mit Nitrobenzol isoliert werden. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 126—27. 31/5. [18/5.*].) HENLE.

E. Berger, *Über die Zersetzungsgeschwindigkeit eines Gemisches aus Natriumnitrit und Chlorammonium.* Vf. hat den quantitativen Verlauf der Zers. eines äquimolekularen Gemisches von Natriumnitrit und Chlorammonium bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen studiert. Das Salzgemisch bildet Ammoniumnitrit, welches nach der Gleichung: $NH_4NO_2 = 2N + 2H_2O$ zerlegt wird. Die Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen. Die Rk. zwischen $NaNO_2$ und NH_4Cl tritt bei allen Konzentrationen u. allen Temperaturen von 0° ab ein. Der Reaktionspunkt liegt unterhalb 0°. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst sehr schnell mit der Temperatur. Sie nimmt gleichzeitig u. bis zu 50 g pro Liter proportional mit der Konzentration ab. Bei noch verdünnteren Lsgg. sinkt die Zersetzungsgeschwindigkeit immer mehr, und zwar deshalb, weil eine immer gröſsere Menge des Salzes dissociiert wird u. sich so der Rk. entzieht. Die Zers. des Ammoniumnitrits geht nur beim intakten Molekül, nicht aber bei dem in Ionen dissociierten Teil des Salzes von statten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 662—66. 5/6. Polytechnische Schule.) DÜSTERBEHN.

W. Smith, *Einwirkung verschiedener Lösungen auf Aluminium und Zink.* Phosphorsäure und Schwefelsäure; konz. oder verd. Phosphorsäure greift Al stark an unter Entw. von H. Im Gegensatz zu WINTELER (die Aluminium-Industrie **1903**. 21) konnte Vf. weder Abscheidung von P durch Phosphorsäure, noch von S bei H_2SO_4 beobachten, dagegen bestätigt er die B. von SO_2 beim Lösungsprozeſs (DAMMER), Zn gibt mit Phosphorsäurelsg. Zinkphosphat und Zinkphosphid unter Entw. von H. — Essigsäure, wirkt nur schwach auf Al; bei Zusatz von gewöhnlichem Salz und Erhitzen mit stärkerer S. kräftiger. — Salpetersäure, kalte, konz. oder verd., ist praktisch ohne Einw. auf Al; beim Ansteigen der Temperatur bis nahe zum Kp. findet kräftige Rk. unter B. nitroser Gase statt; bei Abkühlung auf 50° hört die Einw. wieder auf; auf Al-Staub oder -Pulver ist sie noch kräftiger und geht manchmal bis zur B. von NH_3.

Ammoniak: Heiſse und starke Lagg. bilden mit Al H und Aluminiumhydroxyd; beim Kochen entweicht NH_3 neben H, welcher von früheren Forschern übersehen wurde; auf Zn-Späne wirken fast kochende NH_3-Lagg. unter schwacher, auf Zn-Staub unter stärkerer H-Entw., das gebildete Zinkhydroxyd trennt sich rasch vom Metall ab und fällt in die Fl., während das Aluminiumhydroxyd fest am Metall haftet und dieses vor weiterer Einw. schützt. — **Natriumcarbonat**. Beim Erwärmen von Al-Staub oder -Blech mit normalen Lagg. zersetzen sich diese unter Entw. von CO_2 und H. Wegen der groſsen Tendenz des Al, sich mit dem Hydroxyl des W. zu verbinden, bildet sich Aluminiumhydroxyd, und dieses wirkt im statu nascendi auf Na_2CO_3 ein unter Entw. von CO_2 und B. von Natriumaluminat, $Al_2 + Na_2CO_3 + 2H_2O + O = Al_2Na_2O_4 + 2H_2 + CO_2$. Filtriert man vom überschüssigen Al-Pulver und leitet CO_2 durch das Filtrat, so werden Na_2CO_3 und Aluminiumhydroxyd zurück erhalten. Kocht man Aluminiumhydroxyd nicht im statu nascendi, sondern frisch gefällt u. ausgewaschen mit Na_2CO_3, so tritt obige Rk. nicht ein. — Zn wird durch kochende Na_2CO_3-Lagg. unter Entw. von H oxydiert, aber basisches Zinkcarbonat oder Zinkhydroxyd und das von GMELIN u. WÖHLER erhaltene Natriumzinkcarbonat konnte Vf. nicht beobachten, sondern nur B. von unl. Zinkoxyd.

Ammoniumphosphat: Erhitzt man Al-Blech mit durch NH_3 schwach alkal. gemachter Lösung von Phosphorsäure (D. 1,275) zum Sieden, bis kein NH_3 mehr entwickelt wird, so wird das Metall stark angegriffen u. in reichlicher Menge eine weiſse Substanz gebildet; wahrscheinlich wirkt nascierendes NH_3 mit W.-Dämpfen wie fixes Alkali auf Al; es wird W. zersetzt, Aluminiumhydroxyd und aus diesem Aluminiumphosphat gebildet. Zum Kochen von Ammoniumphosphatlagg. sind Al-Gefäſse daher unbrauchbar. Zn entwickelt mit kochendem Ammoniumphosphat H und NH_3. — **Ammoniumarseniat**; Al und Zn entwickeln H u. Arsenwasserstoff, Zn weniger kräftig als Al. — **Natriumchlorid**. Al bildet mit W. H und Aluminiumhydroxyd, das mit NaCl augenblicklich basisches Aluminiumchlorid. u etwas freies NaOH bildet; Al überzieht sich mit einem Mantel, der es vor weiterer Einw. schützt, frische und konzentriertere Lagg. greifen es aber wieder langsam an. Zn wird stärker angegriffen, der es umgebende Überzug fällt in die Fl. ab und gibt das Metall neuer Einw. preis.

Destilliertes und reines Wasser. Dest. W. hatte Al nach mehrtägiger Digestion bei 80° sehr wenig angegriffen, Zn stärker; die Metalle bedeckten sich mit Überzügen. Heiſses gewöhnliches W. griff Al-Pulver im Platintiegel nur sehr wenig an, in einen Glaskolben gebracht, entwickelte das Gemisch wegen des Alkaligehaltes des Glases kräftig H; Zn wird im Glas- und Platingefäſs weniger angegriffen. — **Kalium- und Natriumnitrat**. Bei 100° greifen Lagg. Al in Platingefäſsen schwach, in Glasgefäſsen kräftig an. Aus $NaNO_3$-Lagg. und Al-Pulver entwickeln sich beim Kochen im Glasgefäſs kräftig NH_3; die Alkalität hat ihre Ursache teils im Glas, teils im $NaNO_3$; bei Zn ist der Verlauf der Einw. ähnlich, aber weniger kräftig. — **Petroleumprodukte**. In der Beständigkeit gegen diese Prodd. ist Al Cu überlegen und Fe gleichwertig.

Aus diesen Verss. folgert Vf., daſs sich zum Transport von HNO_3 kistenförmige Gefäſse aus reinem, durch Holzverkleidung geschütztem Al-Blech besser eignen als Glas- oder Eisengefäſse; er empfiehlt Al statt Zn zu Zisternen und Behältern für Regen-, Brack- u. Haushaltungswasser, während es für Kochzwecke nur vorsichtig u. mit Unterschieden anwendbar ist. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 475—77. 16/5. [11/4.] London.) BLOCH.

D. Dobroserdow, *Über das chlorsaure Aluminium, seine Hydrate und sein Zerfall beim Erhitzen*. Das Salz wurde in wss. Lsg. durch Umsetzung von $Ba(ClO_3)_2$

mit $Al_2(SO_4)_3$ gewonnen. Engt man die Fl. im Exsikkator über Schwefelsäure ein, so scheiden sich in der Kälte überaus hygroskopische Kriställchen der *Verbindung* $Al(ClO_3)_3 \cdot 9H_2O$ aus. Im warmen Raum zerfließt sie, und aus der Fl. scheiden sich im Vakuum über kons. H_2SO_4 rhomboedrische, gut ausgebildete Tafeln der *Verbindung* $Al(ClO_3)_3 \cdot 6H_2O$ aus; sehr hygroskopisch. Diese Hydrate entsprechen nach der Theorie der chemischen Formen von F. Flawitzki der Monohydroorthosäure, $RH(OH)_6 = RHO_3 \cdot 3H_2O$, und ihrem ersten Anhydrid, $RH(OH)_4O = RHO_3 \cdot 2H_2O$. Diesen hydratischen Formen sind das schwefelsaure und salpetersaure Aluminium mit je $18H_2O$, ferner das Aluminiumchlorid mit 9 u. 6 Molekülen Kristallw. analog. In wasserfreiem Zustande kann die Verb. ihrer leichten Zersetzlichkeit wegen nicht erhalten werden.

Das Salz zersetzt sich beim schnellen Erhitzen ohne, beim langsamen unter Explosion. Im ersten Falle findet Chorausscheidung und B. der *Verbindung* $Al_2(ClO_4)_6 \cdot Al_2O_3$ statt, im zweiten Entw. von Chlordioxyd. Die Gleichung IV. gilt für den zweiten Fall:

I. $Al_2(ClO_3)_6 + 6H_2O = 6HClO_3 + Al_2(OH)_6$;
II. $Al_2(ClO_3)_6 + 6HClO_3 = Al_2(ClO_4)_6 + 6HCl + O_{12}$;
III. $5HCl + HClO_3 = 3H_2O + 3Cl_2$; IV. $4HClO_3 = 2H_2O + 4ClO_2 + O_2$.

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 468—83. 13/6. Kasan. Univ.-Lab.) Lutz.

W. Herz, *Über die Natur der alkalischen Lösung vom Chromhydroxyd.* Es wird ausgeführt, daß die von Kremann (s. Z. f. anorg. Ch. **33**. 87; **35**. 48; C. **1903**. I. 3. 1329) gegen die Auffassung der Auflag. des Chromhydroxyds in Alkali als einer kolloidalen Lsg. (s. Fischer u. Herz, Z. f. anorg. Ch. **31**. 352; C. **1902**. II. 336) erhobenen Einwände nicht stichhaltig sind. Von Bredig (Z. f. anorg. Ch. **34**. 202; C. **1903**. I. 752) ist bereits hervorgehoben worden, daß aus den Überführungsverss. kein bindender Schluß gezogen werden kann, da auch Kolloide mit dem elektrischen Strome wandern. Ferner ist der von Kremann für die Dialysatorverss. angewandte Chromalaun darum ungeeignet, weil er Chromschwefelsäuren enthält, deren Alkalisalze diffundieren. Bei Benutzung von grünem Chromchlorid findet auch gegen Lauge im Aufsengefäß in 36 Stdn. keine Dialyse statt. (Jahresber. der Schles. Gesellsch. für vaterl. Kultur, Naturw. Sektion. Sep. v. Vf. [1/6.*] Breslau. Chem. Inst.) Mittasch.

F. Paschen, *Kathodenstrahlen des Radiums.* Vf. hat früher gezeigt, daß die dicke Pb-Schichten durchdringenden γ-Strahlen des Ra negative Elektrizität führen, also Kathoden-, keine Röntgen-Strahlen sind, durch magnetische und elektrische Kräfte wenig beeinflußt werden und eine hohe, konstante Grenzgeschwindigkeit besitzen. (cf. C. **1904**. I. 993 u. 1640.) Um zu konstatieren, welche Geschwindigkeiten unter den negative Elektrizität führenden Strahlen des Ra vorkommen, erzeugt Vf. in einer eigenartigen Versuchsanordnung ein „magnetisches Geschwindigkeitsspektrum" der Kathodenstrahlen des Ra. Die $RaBr_2$-Krystalle liegen geerdet in der Achse von einer Art Schaufelrad aus Pb, das isoliert in einem Pb-Cylinderring hängt. Der Ring wird mit seiner Achse parallel zu den Kraftlinien eines magnetischen Feldes von veränderlicher Stärke im Vakuum aufgehängt. Unter Berücksichtigung der durch die ionisierenden Strahlen verursachten Isolationsfehler wird bestimmt, in welchem Verhältnis die den Cylinderring noch passierenden Strahlen bei Erhöhung der Feldstärke abnehmen. Die Berechnung und die Einzelheiten der Versuchsanordnung lassen sich nicht kurz wiedergeben. Liegt die Feldstärke zwischen 4930 und 7080, so treten noch negativ geladene Strahlen aus, die eine noch größere Geschwindigkeit haben als die schnellsten von Kaufmann beobach

teten, aber noch ganz schwach ablenkbar sind. Bei einer Feldstärke von 12300 würde in dem App. des Vfs. die unabgelenkte konstante Strahlung der γ-Strahlen erreicht.

Die Kathodenstrahlen des Ra enthalten Strahlen aller Geschwindigkeiten. Die langsamen, deren Menge beträchtlich erscheint, werden solche sein, wie sie LENARD mit ultraviolettem Licht erzeugt hat; sie werden in ziemlich verdd. Gasen stark absorbiert und besitzen ein hohes Ionisationsvermögen. Sie werden vom Ra mit ziemlich grofser Geschwindigkeit fortgeschleudert und erfahren im Glase eine Verzögerung. Dann folgen in der Reihenfolge der Geschwindigkeiten die von SIMON untersuchten Kathodenstrahlen, KAUFMANNs β-Strahlen u. schliefslich die γ-Strahlen mit einer hohen, konstanten Grenzgeschwindigkeit. (Ann. der Physik [4] **14**. 389—405. 2/6. [15/4.].) W. A. ROTH-Berlin.

Sir William Ramsay, *Emanation des Radiums* (*Exradio*), *ihre Eigenschaften und ihre Veränderungen* (s. auch Seite 80). Die durch flüssige Luft kondensierte Emanation leuchtet und hat einen merklichen Dampfdruck, denn auch der abgepumpte H_2 leuchtet schwach. Die Emanation folgt dem BOYLEschen Gesetz; sie widersteht allen chemischen Einww. Die Spektrallinien der Emanation werden angegeben; die wichtigsten sind 5805, 5725, 5595, 5105, 4985. Der Fehler beträgt ca. 4 Einheiten der letzten Stelle. Das Spektrum ähnelt dem der monatomen Gase. Der Vf. schlägt für das so charakterisierte Gas den Namen *Exradio* vor. Die Umwandlung des Ra in Exradio, das Exradio in Hl ist bisher irreversibel, ob sie es auch ist, wenn man die bei der Umwandlung frei werdende Energie und die Elektronen wieder zuführt, mufs die Zukunft lehren. (C. r. d'Acad. des sciences **138**. 1388—94. 6/6.) W. A. ROTH-Berlin.

Carl Renz, *Über Indium*. Die Notiz von DENNIS und GEER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 961; C. **1904**. I. 1193) veranlafst den Vf., darauf hinzuweisen, dafs er die dort mitgeteilten Methoden zur Reinigung des Indiums zum Teil bereits früher beschrieben hat. So hat er die Fällbarkeit des $InCl_3$ durch Pyridin schon Z. f. anorg. Ch. **36**. 101 (C. **1903**. II. 518) erwähnt. Das sich hierbei bildende *Indiumchloridtripyridin*, $InCl_3 \cdot 3C_5H_5N$, fällt aus konz. alkoh. Lsg. als kristallinischer, schwerer, weifser Nd., aus verd. Lsgg. in Nadeln aus; F. 253°; swl. in A., fast unl. in Ä. — Das *Verhalten des Indiumhydroxyds gegen Amine* war bisher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2763; **36**. 2751; C. **1901**. II. 971; **1903**. II. 824) vorzugsweise am Dimethylamin geprüft worden. In *Äthylamin* + etwas $C_2H_5 \cdot NH_2$-Chlorhydrat ist $In(OH)_3$ unl., so dafs mittels dieser Base In vom Al getrennt werden kann. — In NH_3 ist $In(OH)_3$ gleich dem $Al(OH)_3$ unter gewissen Bedingungen etwas l.; die Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1849 (C. **1903**. II. 187) erwähnte dritte Modifikation des $In(OH)_3$ dürfte daher zu streichen sein. — Erhitzt man *Indiumoxyd* (vgl. THIEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 175; C. **1904**. I. 570) in einer Iridiumschale längere Zeit auf stärkste Weifsglut, so sublimiert es, ohne vorher zu schm., partiell, und beim Erkalten hinterbleibt ein bläuliches bis grauweifses Pulver, dem zahlreiche, stark glänzende Kriställchen beigemischt sind. U. Mk. erkennt man neben optisch isotropen, mithin regulären Kristallen auch undurchsichtige, vielleicht rhomboedrische Formen. Es ist daher anzunehmen, dafs ein dem Fe_3O_4 entsprechendes In_3O_4 regulär kristallisiert, während das In_2O_3 in Analogie mit Al_2O_3 und Fe_2O_3 in Rhomboedern ausgebildet sein dürfte. — Da auch das amorph aussehende, früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1849) als besondere Modifikation aufgefafste In_2O_3 sich inzwischen als kristallinisch herausgestellt hat, sind nunmehr nur noch die folgenden beiden Formen des Oxyds zu unterscheiden: Gelbes, amorphes, in Säuren l. In_2O_3, und kristallisiertes, in Säuren unl. In_2O_3, die durch

Auskochen mit konz. H_2SO_4 getrennt werden können. — *Selen-* und *Tellurindium* erhält man beim Erhitzen molekularer Mengen In, Se und Te (in diesem Fall unter Feuererscheinung) als schwarze, metallisch glänzende Massen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2110—12. 11/6. [13/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

K. A. Hofmann, *Zur Charakteristik des Bleies; Antwort an Hrn. Clemens Winkler.* In seiner Abhandlung über Radioaktivität und Materie (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1657; C. **1904**. I. 1512) bezweifelt WINKLER die Richtigkeit der vom Vf. an einem aus Pechblende stammenden aktiven Bleisulfat ausgeführten Äquivalentgewichtsbest., da die betreffenden Präparate nur bei 400—420° getrocknet waren, und „es bei so niedriger Temperatur erfahrungsgemäfs nicht gelinge", anhaftende freie H_2SO_4 vollständig auszutreiben. — Wie die vom Vf. mitgeteilten Bleibeststt. jedoch zeigen, ist diese Ansicht WINKLERs irrtümlich. Durch Eindampfen von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit einem mäfsigen Überschufs verd. H_2SO_4 bei 270° gewonnenes $PbSO_4$ ist nach $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 320° bereits nahezu und nach weiterem 5-stdg. Trocknen bei 355° völlig gewichtskonstant geworden. — Das vom Vf. seinerzeit im Radiobleisulfat gefundene Plus an H_2SO_4 ist also nicht auf das Anhaften freier S., sondern auf das Vorhandensein eines Stoffs mit niedrigerem Äquivalentgewicht zurückzuführen. Über diese vom Blei verschiedene Substanz soll bald eine definitive Mitteilung folgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2197—98. 11/6. [18/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) STELZNER.

A. Dumanski, *Über das Koagulieren des kolloidalen Silbers.* Nach ihrer Wirkungsweise auf eine kolloidale, nach CAREY LEA bereitete Silberlsg. kann man die Metallsalze in zwei Gruppen teilen. 1. Oxydsalze, für welche Oxydulsalze existieren, wie $HgCl_2$, $CuCl_2$, $FeCl_3$ etc. Sie gehen in Oxydulsalze über. 2. Salze, für die keine entsprechenden Oxydulsalze existieren, z. B. NaCl, $CuSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, und Oxydulsalze, wie HgCl, CuCl, $FeSO_4$. Sie bewirken eine Koagulation des Silbers oder werden zu Metall reduziert. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 465—68. 13/6. Kiew. Lab. d. Polytechn.) LUTZ.

D. Tommasi, *Dissociation des Kupfersulfats und die Zersetzung der Kupferanoden.* Vf. teilt Beobachtungen über die Zers. des $CuSO_4$ mit, die möglicherweise das Auftreten des Nd. an einer Cu-Anode bei der Elektrolyse von $CuSO_4$ oder verd. H_2SO_4 (s. WOHLWILL, Z. f. Elektrochemie **9**. 311; C. **1903**. I. 1206) zu erklären geeignet sind. Eine chemisch reine $CuSO_4$-Lsg. scheidet beim Kochen basisches Sulfat aus, das sich bei 24stündigem, ruhigem Stehen in der Kälte nicht in erheblicher Menge wieder auflöst. Das basische Sulfat ist im allgemeinen um so höher basisch, je höher konz. die Lsg. ist. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur zers. sich eine $CuSO_4$-Lsg. im Laufe eines Jahres in merklichem Grade. (Elektrochem. Ztschr. **11**. 56—57. 11/6.) MITTASCH.

Victor Lenher, *Die Löslichkeit des Goldes in gewissen oxydierenden Agenzien.* Vf. hat früher gezeigt, dafs sich Gold in Selensäure und in einer Lsg. von Tellursäure in Schwefel- oder Phosphorsäure löst. Da bei derselben Temperatur, bei der Selensäure u. Tellursäurelsg. auf Gold einwirken, sich diese SS. in die Dioxyde u. Sauerstoff spalten, schien es wahrscheinlich, dafs die lösende Wirkung derselben auf der B. von O während der Rk. beruhe, u. dafs sich Gold ganz allgemein bei Ggw. von oxydierenden Agenzien in konz. SS. lösen würde. Verss., die Vf. nach dieser Richtung ausgeführt hat, haben diese Vermutung bestätigt. Gold löst sich in konz. H_2SO_4 bei Ggw. von MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4, $KMnO_4$, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, HNO_3. Die Lsg. erfolgt leichter in der Wärme, aber auch langsam bei 0°. Für H_2SO_4

kann meistens auch H_3PO_4 angewendet werden. Dagegen geht das Metall nicht in Lsg., wenn Sauerstoffgas oder Ozon durch Goldfolie suspendiert enthaltende H_2SO_4 geleitet werden. Der Sauerstoff wirkt demnach nur in statu nascendi. Wird kons. H_2SO_4 oder ein Gemisch von H_2SO_4 u. HNO_3 unter Anwendung einer Goldanode u. Platinkathode elektrolysiert, so wird Gold durch den Anodensauerstoff in Lsg. gebracht, u. aus der Lsg. an der Kathode wieder niedergeschlagen. Ist die S. verd., so wird ebenfalls Goldoxyd gebildet, das jedoch nicht in Lsg. geht, sondern als Inkrustation an der Anode verbleibt. Analog ist der Reaktionsverlauf, wenn H_3PO_4 oder saure Sulfate den Elektrolyten bilden. Bei der Elektrolyse von KOH oder NaOH kann ebenfalls etwas Gold als Alkaliaurat durch die Lsg. wandern, während bei Anwendung neutraler Salze als Elektrolyten alles Gold in Au_2O_3 umgewandelt wird. Au_2O_3 kann auf diese Weise rein erhalten werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 550—54. Mai. [16/3.] Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) ALEXANDER.

E. S. Shepherd, *Aluminium-Zinnlegierungen.* Die Veröffentlichung enthält eine kritische Übersicht über die wichtigsten Arbeiten betreffs der Al-Sn-Legierungen (namentlich GUILLET, C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 935; C. **1902**. I. 174 und ANDERSON und LEAN, Proc. Royal Soc. London **72**. 277; C. **1903**. II. 1163) zusammen mit den Resultaten eigener Verss. Die Methode bestand in der Feststellung der Erstarrungskurven, wobei durch lebhaftes Rühren und Einführung von Keimen eine Unterkühlung möglichst vermieden wurde. Von den ferner ausgeführten D.-Messungen seien einige im Auszug wiedergegeben.

% Al	100	95	90	80	70	60	50	40	30	20	10	5
D.	2,680	2,760	2,845	3,001	3,211	3,489	3,829	4,199	4,671	5,306	6,176	6,679

Die Erstarrungskurve, sowie Unters. der Struktur der Legierungen ergibt weder eine Verb. AlSn, noch Al_4Sn; auch ist kein Hinweis auf die Existenz zweier Fl.-Schichten vorhanden. Dagegen wurde die Existenz einer festen Lsg. (mit ca. 20% Sn) analytisch festgestellt. (The Journ. of Physical Chem. **8**. 233—47. April. Cornell Univ.) MITTASCH.

Organische Chemie.

J. von Braun, *Neuere Forschungen über den Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organischen Verbindungen.* Vf. bespricht die Wandlungen der bisherigen Valenzvorstellungen, welche durch die Vierwertigkeit des O, die Zwei- und Dreiwertigkeit des C, die Fünfwertigkeit des N auch bei anderen Körpern als Ammoniumsalzen und quaternären Basen und durch dessen Vierwertigkeit in organischen Verbb. hervorgerufen wurden und führt die darauf bezügliche Literatur an. (Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **1**. 1—13.) BLOCH.

W. Tschelinzew, *Über die Analogie zwischen den organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen.* Vf. bringt eine vergleichende Übersicht der Resultate der Einw. der GRIGNARDschen magnesiumorganischen Verbb. vom Typus RMgX auf O-haltige Verbb. einerseits u. die entsprechenden N-Verbb. andererseits. Die hierbei konstatierte Analogie zwischen den O- u. N-Verbb. veranlaßte Vf., in der GRIGNARDschen Rk. den Ä. durch die entsprechende N-Verb. — ein *tertiäres Amin* — zu ersetzen. Fügt man zu einer Mischung von 2 Mol. Amin, 1 Mol. Äthyljodid und 1 Atom Mg ein Kriställchen Jod, so erhält man unter beträchtlicher Temperaturerhöhung eine dickfl., homogene M., indem das magnesiumorganische Prod. mit dem tertiären Amin eine den Ätherarten analoge, komplexe Verb. gibt. Um

dieses Produkt zu charakterisieren, wurde sein Verhalten zu Aldehyden (*Benzaldehyd*) und zu Ketonen (*Acetophenon*) untersucht. Im ersteren Falle entstand *Äthylphenylcarbinol* (Ausbeute 62%), im letzteren *Methylphenylcarbinol* (Ausbeute 50—60%). Eine Vergrößerung der Aminmenge war ohne Einfluß auf die Rk. zwischen Mg und Halogenverb., verleiht aber der Reaktionsmischung eine größere Beweglichkeit. Auf Grund der erhaltenen Resultate kommt Vf. zu dem Schluß, daß die tertiären Amine wirklich die Funktionen der Äther ausüben können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2081—85. 28/5. [16/4.] Moskau. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

J. E. Teeple, *Die elektrolytische Darstellung von Chloroform aus Aceton.* Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 170; C. **1904**. I. 995) gezeigt, daß CHJ_3 in nahezu theoretischer Ausbeute durch Elektrolyse einer Aceton enthaltenden KJ-Lsg. erhalten werden kann, wenn die Bedingungen so gewählt werden, daß sie so günstig als möglich, für die B. von Hypojodid sind. Bei Fortsetzung der Verss. zur analogen Darst. von Chloroform fand Vf., daß die besten Resultate bei folgender Versuchsanordnung erhalten werden. Ein gewöhnlicher Cylinder von 150—200 ccm Fassungsvermögen wird mit 100 ccm W., 20 g NaCl und 4 ccm Aceton beschickt. Ein Platincylinder dient als Anode, ein Platindraht als Kathode. Das Gefäß wird durch einen Kork verschlossen, mit Rückflußkühler versehen, durch fließendes W. gekühlt und elektrolsyiert, während zur Neutralisation des gebildeten Alkalis ein langsamer Cl-Strom eingeleitet wird. Die Anoden-Stromdichte betrug ca. 6 Ampère oder weniger. Nach 8—10 Ampèrestunden hat sich eine kleine Schicht $CHCl_3$ am Boden angesammelt und kann durch eine Pipette entfernt werden, u. eine weitere Menge kann durch Dest. der Lsg. mit Wasserdampf erhalten werden. Die so gewonnene Menge $CHCl_3$ repräsentiert nicht die Gesamtausbeute an $CHCl_3$, da ein beträchtlicher Teil durch das Aceton in der Lsg. zurückgehalten wird, doch würden bei industrieller Ausführung des Prozesses in größerem Maßstabe dadurch keine Verluste entstehen.

Aus Vorverss. geht hervor, daß die beste Methode zur elektrolytischen Darst. von $CHCl_3$ in der Elektrolyse einer $CaCl_2$-Lsg. bei Ggw. von Aceton bestehen würde, wenn sich ein Mittel finden ließe, den hohen Widerstand zu überwinden, der dadurch hervorgerufen wird, daß sich Ndd. an der Kathode bilden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 536—43. Mai. [Febr.] Cornell Univ.) ALEXANDER.

Benjamin Moore u. **Herbert E. Roaf**, *Lösungen von Chloroform in Wasser, Serum, Hämoglobin etc.* Die Vff. vertreten den Standpunkt, daß alle Anästhetika mit dem Protoplasma der Zellen labile Verbb., etwa wie die Verb. von O_2 und Hämoglobin, geben. Ein exstirpiertes Säugetierherz mit einer Lsg. gespeist, die nur $^1/_{100\,000}$ Chlf. enthält, arbeitet sofort schwach, aber nur so lange, als eine Chlf.-haltige Lsg. hindurchpassiert. — Ferkelblutserum gibt mit weniger als 1% Chlf. eine leichte Opaleszenz, mit 2% Chlf. eine schwache Fällung, auch in der Kälte, die in der Wärme deutlicher wird; 5% fällt schon bei 0° fast vollständig. Beim Entstehen der Opaleszenz hat der Dampfdruck des Chlf. noch lange nicht seinen Maximalwert erreicht; ähnlich verhalten sich andere Anästhetika (Ä., Bzl. etc.). Hämoglobin lsgg. geben auch in der Kälte bei Zusatz von 2% Chlf. einen Nd., der in W. oder Salzlsg. unl. ist, mit verd. Na_2CO_3-Lsg. das Spektrum des alkal. Hämatins gibt. — Die Löslichkeit des Chlf. wird nach drei verschiedenen Methoden bestimmt. W. löst 0,95%, 0,75%ig. NaCl-Lsg. 0,83—0,95%, Serum in 3 Verss. 3,3, 3,4 u. 5,08%, defibriniertes Blut 4,42% Chlf. (Temperatur ca. 13°). Die höhere Löslichkeit in Blut spricht deutlich für die Entstehung einer Verb., die Vff. bestimmen, mittels eines Differentialtensimeters bei 15 und 40° den Chlf.-Dampfdruck von Lsg. in W. Blut etc., indem sie die eine Hälfte des App. mit der Chlf.-freien, die andere mit

der Chlf.-haltigen Lsg. beschicken u. beide elektromagnetisch rühren. Die Versuchsanordnung wird detailliert beschrieben und abgebildet. Der Verteilungskoeffizient des Chlf. zwischen Lsg. und Dampfraum wird berechnet und für Serum und Hämoglobin wesentlich höher gefunden als für W. oder Salzlsg. (bei 15° für W. und Salzlsg. 8,8, für Serum 17,3; bei 40° 4,6, bezw. 7,3). Während die Konzentrations-Dampfdruckkurven für W. u. Salzlsg. gerade sind, sind sie für Serum und Hämoglobin bei größerem Chlf.-Gehalt stark gekrümmt. Die O_2-Aufnahmefähigkeit des *Hämoglobins* wird durch Beladung mit Chlf. nicht herabgesetzt. (Proc. Royal Soc. London **73**. 382—412. 28/5. [5/5.*] Liverpool.) W. A. ROTH-Berlin.

William Arthur Bone und **Julien Drugman**, *Die Einwirkung von Ozon auf Äthan. Vorläufige Mitteilung.* Durch Erhitzen von *Äthan* mit ozonisierter Luft (Ozongehalt ca. $2^1/_2$%) auf 100° wurde neben Acetaldehyd und Spuren von Formaldehyd *Äthylalkohol* erhalten. Es scheint hiernach, daß Äthylalkohol das primäre Prod. bei der langsamen Verbrennung des Äthans darstellt; bei Temperaturen, bei welchen Äthan mit merklicher Geschwindigkeit mit O zu reagieren beginnt, wird aber der Äthylalkohol so viel schneller oxydiert, daß es unmöglich ist, seine B. nachzuweisen (vgl. BONE u. STOCKINGS, S. 16). (Proceedings Chem. Soc. **20**. 127—28. 31/5. [18/5.*].) HENLE.

W. Tschelinzew, *Über die Einwirkung von Isopropyljodid auf Magnesium.* Bei der Einwirkung von Isopropyljodid auf Mg geht neben der normalen B. von magnesiumorganischen Verbb. nach GRIGNARD hauptsächlich eine Abspaltungs- und Reduktionsrk. vor sich:

$$2(CH_3)_2CHJ + Mg = MgJ_2 + CH_3 \cdot CH : CH_2 + CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3;$$

es entstehen *Propylen* u. *Propan*. Diese Rk. verbraucht 41% des Jodids. Außerdem geht ein Teil desselben noch für die FITTIG-WÜRTZsche Rk. auf. In sehr beschränktem Maße erfolgt Wasserstoffb. (1,47% des Jodids):

$$2(CH_3)_2CHJ + Mg = MgJ_2 + CH_3 \cdot CH : CH_2 + H_2.$$

Zum Lösen des Mg sind zwei Moleküle des Jodids nötig. (Journ. russ. phys. chem. Ges. **36**. 549—54. 13/6. [1903.] Moskau. Univ.-Lab.) LUTZ.

N. Wosnesenski, *Über das 1,3-Pentadiën.* Als Ausgangsprod. diente Hydracetylaceton, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, das nach CLAISEN durch Kondensation von Acetaldehyd und Aceton dargestellt wurde. Der Ketoalkohol wurde nach PORAY-COSCHITZ (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 1112; C. **1904**. I. 1327) mit Natriumamalgam zu 2,4-Pentadiol, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, reduziert. Dasselbe läßt sich, nach dem letzteren Autor, leicht durch HBr in das entsprechende Dibromid überführen. Durch alkoh. Kali läßt sich der HBr nicht abspalten; es entsteht anscheinend ein Äthergemisch. Dagegen gelingt die Darst. eines ungesättigten KW-stoffs leicht mittels Chinolin. Es entsteht das *1,3-Pentadiën*, $CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}CH_2$, welche Formel THIELE auch dem Piperylen HOFMANNs zuschreibt. Kp. 41,5—43°; D^0_0 0,6952. Mit Brom entsteht ein Tetrabromid, $C_5H_8Br_4$; glänzende Täfelchen vom F. 114°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhält man aus dem 1,3-Pentadiën Essigsäure. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 532—36. 13/6. St. Petersburg. Lab. d. Techn. Inst.) LUTZ.

André Kling, *Über das Methylacetolat.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 682 bis 690. 5/6. — C. **1904**. I. 1398.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault und **G. Blanc**, *Überführung der gesättigten, einbasischen Säuren*

in die korrespondierenden primären Alkohole. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 666 bis 672. 5/6. — C. **1903**. II. 418 und **1904**. I. 577.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. G. Blanc, *Darstellung der primären Alkohole aus den korrespondierenden Säuren.* (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences; s. C. **1903**. II. 418 und 551.) Nachzutragen ist folgendes. Unter den Estern der aliphatischen Säuren lassen sich allein diejenigen der Ameisensäure durch Na u. A. nicht reduzieren. — *Oktanolacetat*, D^4_0. 0,885. — *Oktylchlorid*, $C_8H_{17}Cl$, aus Oktanol-1 und rauchender HCl im Rohr bei 100—110°, farblose Fl. von eigenartigem Geruch, Kp_{15}. 78°, D^4_0. 0,892. — *Oktanolmethyläther*, $C_9H_{20}O$, D^5_0. 0,802. — *Nonanol-1*, durch Reduktion von Pelargonsäureäthylester. Phenylurethan, $C_{16}H_{25}O_2N$, weifses Kristallpulver, F. 59°. — *Dodekanol-1*, durch Reduktion von Laurinsäureäthylester. — Die Isolierung der höheren Alkohole ist, wie bereits l. c. erwähnt, mit mancherlei Schwierigkeiten verknüpft. Nach Entfernung des Äthylalkohols scheidet sich beim Erkalten der Reaktionsm. eine feste Kruste ab, die aus einem Gemisch des gesuchten A. mit Natronseife besteht und zur Isolierung des ersteren entweder mit überhitztem Wasserdampf behandelt oder im Soxhletapp. mit Ä. erschöpft werden mufs. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 672—75. 5/6.) DÜSTERBEHN.

A. Windaus, *Über Cholesterin.* (2. Mitteilung.) Im Anschlufs an seine erste Mitteilung (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3752; C. **1903**. II. 1417) berichtet Vf. über die Oxydation des Cholestandions mittels Ammoniumpersulfat in essigsaurer Lsg. Er erhielt hierbei eine Oxyketocarbonsäure, die bei der Oxydation mit Chromsäure in dieselbe Ketodicarbonsäure (Cholestanondisäure) übergeht, die auch direkt mittels Chromsäure aus dem Keton erhalten werden kann. Hierdurch ist für das Vorhandensein eines reduzierten Ringes im Cholesterin ein neuer Beweis erbracht. Da die oben erwähnte Oxysäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht in ihr Lakton übergeht, ist die γ-Stellung für die Hydroxylgruppe ausgeschlossen u. nur noch die δ-Stellung möglich. Hieraus folgert Vf., dafs der ursprünglich im Cholesterin vorhandene Ring, bei dessen Aufspaltung die erwähnten SS. entstehen, ein Pentamethylenring sein mufs. Substanzen dieser Art sind bisher im Tierkörper nicht beobachtet worden. Analog den Beobachtungen von MAUTHNER u. SUIDA (Monatshefte f. Chemie **17**. 41; **24**. 494; C. **96**. I. 861; **1903**. II. 1235) hat Vf. bei einer sehr langsamen Dest. des Cholesterins unter Zusatz von Borsäureanhydrid und des Cholesterylacetats ohne Zusatz ein Gemisch von KW-stoffen erhalten, das dem *Petroleum* sehr ähnlich zu sein scheint. Da nun das Fett nach ENGLERs Hypothese (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2358; C. **97**. II. 1046) die Quelle für das Petroleum ist, so ist es sicher, dafs auch das Cholesterin an der Petroleumerzeugung beteiligt ist, u. die in den verschiedenen Petroleumsorten enthaltenen gesättigten cyklischen KW-stoffe C_nH_{2n} stehen wahrscheinlich in nahem Zusammenhang mit dem Cholesterin.

Übergiefst man 5 g Cholestandion mit 200 g Eg, fügt 10 g Ammoniumpersulfat in 20 ccm H_2O gel., hinzu, erwärmt die M. 3 Stdn. auf 70—75°, verd. dann mit 300 ccm H_2O u. äthert aus, so erhält man die einbasische *Oxyketocarbonsäure* $C_{27}H_{44}O_4$, weifse Prismen (aus h. Eg.) von unscharfem F. (Sinterung bei 185°, völlig schm. bei 217°). Sie ist ll. in Chlf., zl. in A. u. Eg., wl. in Ä., Aceton, Bzl., unl. in PAe u. W. — Na-Salz, glänzende Kristallblätter (aus 50%ig. A.). — K-Salz ist ll. — *Methylester*, $C_{28}H_{46}O_4$, feine Kristalldrusen, F. 105°; sll. in allen organischen Lösungsmitteln, aufser in PAe. — *Oxim des Esters*, $C_{28}H_{47}O_4N$, glänzende Blättchen (aus Methylalkohol), F. 148°. — Durch Oxydation der Oxysäure in essigsaurer Lsg. mit Chromsäuremischung bei 70° wurde *Cholestanondisäure* erhalten und letztere durch

ihren Dimethylester u. das Oxim identifiziert. Dadurch ist der Nachweis erbracht, daß das vierte O-Atom der Säure $C_{27}H_{44}O_4$ einer primären Alkoholgruppe zugehört.

Versetzt man eine Chlf.-Lsg. des Cholestandions mit einer Brom-Chlf.-Lsg., so findet lebhafte HBr-Entw. statt, u. man gewinnt *Dibromcholestandion*, $C_{27}H_{40}O_2Br_2$; weiße Prismen, F. ca. 165° unter Schwarzfärbung und Gasentw. Wenig dieser Substanz, in A. gel. u. mit 1 Tropfen KOH oder NaOH versetzt, gibt eine tiefrote Färbung, die auf Zusatz von S. wieder verschwindet. — Cholestanondisäure, sowie ihren Dimethylester in Chlf.-Lsg. zu bromieren, gelang nicht, wohl aber in essigsaurer Lsg. unter Zusatz von Br-Übertragern (Jod oder Fe). Hierbei tritt 1 Mol. Br in das Cholestanondisäure-Mol. ein unter B. der *Verb.* $C_{27}H_{41}O_5Br$; cholesterinähnliche Blättchen (aus 80%ig. A.), F. ca. 151° unter Dunkelfärbung und Gasentw. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2027—32. 28/5. [3/5.] Freiburg i/B. Mediz. Abt. des Univ.-Lab.) VOLLAND.

D. Marko, *Über das Allylmethylisobutylcarbinol.* Von den vier durch die Theorie vorausgesehenen Allylmethylbutylcarbinolen sind bislang nur drei dargestellt worden: mit normalem, sekundärem und tertiärem Butyl. Der Zweck der gegenwärtigen Arbeit ist die Synthese des vierten Isomeren mit einem Isobutylradikal. Die Darst. des letzteren und der Vergleich mit den drei anderen bietet einiges theoretisches Interesse. — Ein Gemisch von 100 g Methylisobutylketon, 336 g Allyljodid und $^1/_{10}$ des erhaltenen Volumens an Ä. wird tropfenweise zu gepulvertem Zink unter Kühlung hinzugegeben. Nach einigen Tagen wird das Reaktionsprod. in gewöhnlicher Weise verarbeitet. Das *Allylmethylisobutylcarbinol*, $CH_3(C_4H_9)(C_3H_5)C(OH)$, hat Kp_{765}. 173°; D^{20}_0. 0,835 45; D^{20}_{20}. 0,836 52. Ausbeute 15,5%. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ist der *Essigester des Allylmethylisobutylcarbinols*, $CH_3(C_4H_9)(C_3H_5)C \cdot OOCCH_3$, darzustellen. Um aus dem A. die entsprechende Äthylenmilchsäure zu gewinnen, wurde mit $KMnO_4$ oxydiert. Aus den Reaktionsprodd. konnte zunächst die *Dihydroxylverbindung des Allylmethylisobutylcarbinols*, $(C_4H_9)(CH_3)C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$, isoliert werden; nicht krist. Sirup; ll. in W., A., Ä. Der *Essigester* desselben, $C_9H_{17}O(COCH_3)_2$, ist aus dem Glycerin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° dargestellt worden. Neben dem Glycerin entsteht bei der obigen Oxydationsoperation die *β-Methylisobutyläthylenmilchsäure*, $(CH_3)(C_4H_9)C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$; Reindarst. aus dem Silbersalz; der nichtkristallisierende Sirup ist in W., A., Ä. l. — $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$; kleine Blättchen aus h. A. — $C_8H_{15}O_3Ag$; Kristallaggregate aus radial zusammengefügten Nädelchen. — $(C_8H_{15}O_3)_2Zn$; Kristallaggregate wie beim Silbersalz. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 544—49. 13/6. Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

D. Wagner, V. Lwow und **A. Bening**, *Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf einige Glycerine, die durch Oxydation ungesättigter, tertiärer, ein Allylradikal besitzender Alkohole der Reihe* $C_nH_{2n-1}OH$ *erhalten werden.* Allylmethylthylcarbinol wird mit $KMnO_4$ hydroxyliert und das erhaltene Prod. mit H_2SO_4 destilliert. Man erhält ein *Alkoholoxyd*, $C_7H_{14}O_2$, vom Kp_{750}. 201—203°. Ausbeute 7% der Theorie. D^0_0. 1,000 76; D^{20}_{20}. 0,9877. — Allylmethylpropylcarbinol gibt bei der gleichen Behandlung das *Alkoholoxyd* $C_8H_{16}O_2$ vom Kp. 217—219°. Ausbeute 37,5% der Theorie. D^0_0. 0,994 13; D^{20}_{20}. 0,980 62. In ähnlicher Weise erhält man aus Allylmethylnormalbutylcarbinol mittels der gleichen Operationen das *Alkoholoxyd* $C_9H_{18}O_2$ vom Kp_{745}. 230—232°. Ausbeute 30% der Theorie. D^0_0. 973 24; D^{20}_{20}. 0,960 02. Alle drei Verbb. sind farblose, leicht bewegliche u. auch bei starker Abkühlung nicht kristallisierende Fll., welche in W., A., Ä. ll. sind. Der Oxydsauerstoff befindet sich nicht zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 539—44. Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

Arthur Rosenheim und **Ludwig Singer**, *Die Darstellung von Alkylsulfinsäuren.* Im Anschluſs an die Arbeit von ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 405; C. **98**. I. 826) über alkylschwefligsaure Salze wollen die Vff. auch Alkylsulfinsäuren und deren Derivate in gleicher Richtung untersuchen. — Die erforderlichen *Sulfinsäuren*, $R \cdot SO \cdot OH$, konnten sie weit bequemer als nach den älteren Verff. (Einw. von SO_2 auf Zinkalkyle, Reduktion von Sulfosäurechloriden mit Zinkstaub) durch Einleiten von trockener *schwefliger Säure* in äth. *Alkylmagnesiumsalzlösungen* erhalten. Hierbei erwärmte sich das Gemisch so stark, daſs gekühlt werden muſste, und die ausfallenden kristallinischen Massen lieferten beim Umkristallisieren aus W. die Mg-Salze der Sulfinsäuren. Die Ausbeute beträgt nur 50—60% der Theorie, da infolge von Nebenrkk. gleichzeitig Reduktions- und Umlagerungsprodukte der Sulfinsäuren entstehen. — *Äthylsulfinsäure.* Mg-Salz, $(C_2H_5SO_2)_2Mg + 2H_2O$. Schuppen aus W. — *n-Propylsulfinsäure.* Mg-Salz, $(C_3H_7SO_2)_2Mg + 2H_2O$. Blättchen. — *Benzolsulfinsäure.* Das als mikrokristallinisches Pulver ausfallende Mg-Salz hat die Zus. $(C_6H_5SO_2)_2Mg$, $C_6H_5 \cdot SO_2H + 6H_2O$, ist also ein saures Salz; von Soda wird es in das neutrale Na-Salz, $C_6H_5 \cdot SO_2Na + 2H_2O$ (Blättchen) übergeführt. — Ag-Salz, $C_6H_5 \cdot SO_2Ag$. Nadeln. — Die freie S. bildet sternförmige Prismen vom F. 84°. — Nebenprod. der Rk. ist *Diphenylsulfoxyd*, $(C_6H_5)_2SO$; Prismen aus Lg.; F. 70°. — Analog wurden auch die *o-Toluol-* und *α-Naphtalinsulfinsäure* erhalten. — Bei der Einw. von Jodalkylen auf die Ag-Salze der Sulfinsäuren bilden sich quantitativ *Sulfinsäureester*, während die Na-Salze hierbei *gemischte Sulfone* ergeben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2152—54 11/6. [23/5.] Berlin. Wissenschaftl.-chem. Lab.) STELZNER.

I. von Zawidzki, *Die basischen Eigenschaften der Kakodylsäure und des Harnstoffs.* Vf. erkennt an, daſs gegen HANTZSCHs Einwendungen betreffs der Unzulänglichkeit eines Vergleichs der Kakodylsäure mit Phenol, gegen den experimentellen Beweis der hydrolytischen Spaltung des Kakodylats und der Rechnung daſs der Betrag dieser Spaltung der Dissociationskonstante der S. entspreche, nicht einzuwenden sei. Es ist damit bewiesen, daſs das Na-Salz entsprechend der Affinitätskonstante der S. hydrolysiert ist. Somit fällt der Satz, daſs auch amphotere Elektrolyte keine Hydrolyse der Alkalisalze haben können. Nicht zutreffend ist der Beweis jenes Vfs. für die Basizität der Kakodylsäure. Hinsichtlich ihrer basischen Natur muſs berichtigt werden, daſs sie 15-mal gröſser als die des Dimethylpyrons ist. Hieraus kann man kaum den Unterschied im Leitvermögen der Chlorhydrate erklären und nicht schlieſsen, daſs die Salze mit SS. als Ester aufzufassen seien. Denn das Vorhandensein von Hydroxylionen hat Vf. doppelt sichergestellt. Unter einer gewissen Voraussetzung ist K_{OH} für Kakodylsäure $2{,}63 \cdot 10^{-13}$. Nach Zahlen die FREY an Birotationserscheinungen der Laktose erhalten hat, berechnet sich $K_{OH} = 1{,}14 \cdot 10^{-13}$ u. $1{,}35 \cdot 10^{-13}$, früher $4{,}05 \cdot 10^{-13}$, also sehr naheliegende Zahlen. Um die Gleichwertigkeit der Birotationsmessungen mit anderen darzutun, kontrollierte Vf. die durch die gleiche Methode von WALKER für Harnstoff erhaltenen Zahlen mit der Leitfähigkeitsmethode und fand $K_{OH} = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$ statt $1{,}5 \cdot 10^{-14}$, und nach der kryoskopischen Methode $= 1{,}34 \cdot 10^{-14}$. Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für den Verlauf der Rotationsänderung des Laktosehydrats und -anhydrids unter dem katalytischen Einfluſs von Harnstoff zu dem für Wasser ergibt sich $K_{OH} = 3{,}4 \cdot 10^{-14}$, bezw. $3{,}1 \cdot 10^{-14}$, und nach Zahlen von LEVY $= 1{,}27 \cdot 10^{-14}$—$1{,}59 \cdot 10^{-14}$ bei 25°. Die direkte Leitfähigkeitsmethode liefert dagegen, wie aus TRÜBSBACHs Messungen hervorgeht, ganz falsche (ca. 105-mal gröſsere) Zahlen. Aus dem Vergleich aller sehr nahe übereinstimmenden Werte könnte die Proportionalität von $K = A \cdot K_{OH}$ (A = Proportionalitätsfehler) geschlossen werden. Aber eine Berechnung lehrt, daſs das nicht zutrifft. Vf. kommt auf Grund sei

Unters. und Betrachtungen zu dem Schluſs, daſs die basische Natur der Kakodylsäure durch das Vermögen, in wss. Lsg. Hydroxylionen abzuspalten, bedingt wird. HANTZSCH schlieſst wegen des groſsen Temperaturkoeffizienten von K auf intramolekulare Veränderungen, doch wurden diese auch bei Phenolen gefunden, bei denen sonst Ionisationsisomerie nicht angenommen wird. Er wurde auch bei Harnstoff und Dimethylpyron groſs gefunden und ist nach HANTZSCH nur als Hinweis auf Ionisationsisomerie anzusehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2289—98. 20/5. [24/5.] Riga. Physiko-chem. Lab. des Polyt.) MEUSSER.

Peter Klason, *Konstitution der Platinbasen.* (Arkiv för Kemi **1**. 185—99. — C. **1904**. I. 1328.) MEUSSER.

Ch. Moureu und **R. Delange**, *Acetylenaldehyde. Neue Darstellungsmethode; Einwirkung von Hydroxylamin.* Wie Vff. gefunden haben, erhält man bei Anwendung des Verf. von BODROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 92; C. **1904**. I. 509) und TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 186; C. **1904**. I. 637) weit bessere Ausbeuten an Aldehyd, als nach der vor einiger Zeit (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 105; C. **1901**. II. 461) von ihnen selbst ausgearbeiteten Methode. Man erhitzt ein Gemisch von C_2H_5MgBr oder CH_2MgJ mit der äquimolekularen Menge des Acetylen-KW-stoffs in äth. Lsg. etwa 24 Stunden am Rückfluſskühler, setzt nach dem Aufhören der Gasentw. (Äthan, bezw. Methan) einen geringen Überschuſs von Orthoameisensäureester hinzu, erhitzt weitere 24 Stunden, zers. das erkaltete Reaktionsprod. mit Eisw. und verseift die gebildeten Acetale durch verd. H_2SO_4. — *Amylpropiolacetal*, $C_5H_{11}\cdot C:C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, Kp_{11}. 110°, $n_D^{15} = 1{,}438$, D^{15}_0. 0,881. — *Hexylpropiolacetal*, $C_6H_{13}\cdot C:C\cdot CH(OC_2H_5)_2$, Kp_{12}. 127°, $n_D^{12} = 1{,}441$, D^{12}_0. 0,879. — *Phenylpropiolacetal*, Kp_{14}. 144—145°, $n_D^{14} = 1{,}521$, D^{14}_0. 0,995. — Der Amyl- und Phenylpropiolaldehyd ist von den Vff. bereits früher beschrieben worden. — *Hexylpropiolaldehyd*, $C_6H_{13}\cdot C:CHO$, Kp_{13}. 90—92°, D^0. 0,909. Die Semicarbazone der genannten 3 Aldehyde schm. auf dem MAQUENNEschen Block bei 90°, 78—79°, bezw. 137—138°.

Bei der Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat u. Na-Acetat auf die 3 Aldehyde in sd. verd.-alkoh. Lsg. entstehen nicht die entsprechenden Oxime, sondern deren Isomere, die Isoxazole: $RC:C\cdot CH:N\cdot OH \longrightarrow R\cdot\overline{C:CH\cdot CH:N\cdot O}$. *Amylisoxazol*, Kp_{14}. 87—87,5°, D^0_0. 0,954. — *Hexylisoxazol*, Kp_{15}. 103—104°, D^0_0. 0,943. — *Phenylisoxazol*, F. 18—22°, Kp_{17}. 131°, Kp. 254—256° (korr.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1339—41. [31/5.*].) DÜSTERBEHN.

J. H. Kastle, **Marius Early Johnston** und **Elias Elvove**, *Hydrolyse von Äthylbutyrat durch Lipase.* Die für die Verss. verwendete Lipase wurde aus Schweinsleber gewonnen und bei den endgültigen Verss. mit Buttersäure in Lsg. gebracht; unfiltrierte Lipase, obwohl stärker wirksam, wurde nicht angewendet, um zuverlässige Resultate zu erhalten. (Ein PASTEUR-CHAMBERLANDsches Filter hält die Lipase selbst aus klaren Lsgg. vollständig zurück.) Wie bereits in einer früheren Unters. gefunden wurde (s. KASTLE und LOEVENHART, Amer. Chem. J. **24**. 491; C. **1901**. I. 263), ist Lipase im trockenen Zustande sehr beständig; dagegen büſsen wss. Lsgg. ihre lipolytische Fähigkeit rasch ein, schwach saure klare Lsgg. sind sehr beständig und können wochen- oder monatelang ohne wesentliche Abnahme ihrer Wirksamkeit aufbewahrt werden.

Die Abnahme des nach einer Formel 1. Ordnung berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten bei der hydrolytischen Spaltung des Äthylbutyrats durch Lipase in wss. Lsg. (die maximale Löslichkeit des Butyrats ist ca. 5,5 g pro Liter) ist auf den

verzögernden Einfluſs der entstehenden S. zurückzuführen. Kleine Mengen S. (Buttersäure und HCl wurden untersucht) beeinträchtigen jedoch im Unterschiede zu gröſseren Konzentrationen die Einw. nur temporär. Durch Anwendung der VAN'T HOFFschen Formel zur Feststellung der Rk.-Ordnung wurde der Reaktionsverlauf sicher als ein monomolekularer erwiesen. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit (in dem Bereich von 0—40° gemessen) ist im Mittel 1,69. Da die Lipase, wenn sie nach Ablauf der Rk. aus dem Gemisch entfernt wird, dieselbe beschleunigende Wirkung auf eine frische Lsg. ausübt wie zuvor, so ist sie in die Klasse der wahren Katalysatoren zu rechnen. Die von der Lipase hydrolysierte Menge des Äthylbutyrats ist innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Konzentration des Esters. Die hydrolytische Fähigkeit von KOH und HCl auf Äthylbutyrat wird von der Lipase um das Vielfache übertroffen. (Amer. Chem. J. 31. 521—50. 17/5. **1904**. [Dez. 1903.] Lexington, Kentucky. State College.) MITTASCH.

Wilhelm Traube, *Über das Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen.* Vf. hat bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 191 und 2938; C. **98**. 604; **99**. I. 21) berichtet, daſs zur Anlagerung des Dicyans an Methylenverbb. die Ggw. selbst sehr geringer Mengen von Na-Äthylat genügt. Wirkt Cyan auf stark gekühlte, wenig Äthylat enthaltende alkoh. Lsgg. der Methylenverbb., so verbindet es sich mit 1 Mol. der letzteren, während es meist deren zwei bindet, wenn die Rk. ohne Kühlung vor sich geht. Die Rk. zwischen Dicyan u. 1 Mol. Acetessigester unter B. des Cyaniminomethylacetessigesters (Dicyanacetessigesters) ist unter Zugrundelegung der Ketonformel des Acetessigesters folgendermaſsen zu formulieren:

$$\begin{matrix} C{\equiv}N \\ | \\ C{\equiv}N \end{matrix} + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ C{=}NH \\ | \\ C{\equiv}N \end{matrix} .$$

In vorliegender Arbeit sollen für die direkt durch Anlagerung von Dicyan an Methylenkörper gewonnenen Verbb. stets die der obigen Formel entsprechenden Formeln gebraucht und sie selbst als α-Verbb. bezeichnet werden. Alle diese Substanzen bilden, wie das Cyan, mannigfache Additionsverbb. mit H_2O, H_2S, NH und Aminoverbb. Die α-Cyaniminoverbb. vereinigen sich mit einem weiteren Mol. einer Methylenverb. zu *Diimnoverbb.* — Bringt man den farblosen Dicyandiacetessigester mit NaOH zusammen, so erhält man auf sofortigen Zusatz von SS. eine um 1 Mol. Alkohol ärmeren, tief gelben Körper. Im Gegensatz zu der früheren Annahme hat Vf. jetzt festgestellt, daſs nicht eine der Methin- sondern eine der Imidgruppen an der A.-Abspaltung teilnimmt. Die Verb. ist somit als innerer *Anhydrid* einer *Iminosäure* (*Laktam*) zu bezeichnen. Diese γ-Laktame entstehen auch durch Eintragen des Dicyanacetessigesters in eine alkoh. Na-Acetessigesterlsg. unter Abspaltung von Alkohol. Dicyan vereinigt sich ferner mit 2 Mol. Malonsäureester zu einem Dicyandimalonester, der unter dem Einflusse des Alkali unter Abspaltung von 2 Mol. A. ein *Doppellaktam* bildet. Diese Dilaktame sind sehr beständig. Daſs auch hier Laktame u. nicht, wie früher (l. c.) angenommen wurde, Cyklopentenderivate vorliegen, lieſs sich durch die mittels Alkalien bewirkte Aufspaltung zu N-haltigen SS. beweisen (vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 412; C. **1903**. I. 135).

Nicht nur Diiminoverbb. mit Carboxäthylgruppen, sondern auch Verbb. wie Tetraacetyldiiminobutan und Dicyandiacetylaceton gehen unter-H_2O-Eliminierung in cyklische Körper über. Vf. hatte früher hier ebenfalls angenommen, daſs die entstehende Verb. ein Cyklopentenderivat sei, glaubt aber jetzt, daſs die Ringschlieſsung unter Beteiligung einer Imidgruppe und B. eines *Pyrrolderivats* n

tertiärem N-Atom erfolgt. — Bei der Anlagerung zweier verschiedener Methylenkörper an 1 Mol. Dicyan war zu erwarten, daſs, gleichgültig in welcher Reihenfolge die Anlagerung erfolgt, identische Verbb. resultieren würden, was aber nicht der Fall ist. Bringt man z. B. Dicyanacetessigester mit Malonester zusammen bei Ggw. von viel oder wenig Na, so bildet sich stets ein farbloses Additionsprod. ohne A.-Abspaltung; läſst man aber umgekehrt Dicyanmalonester auf Acetessigester einwirken, so entsteht unter A.-Austritt ein gelbes Laktam.

Experimenteller Teil. Über die Einwirkung des Dicyans auf Malonester (in Gemeinschaft mit C. Hoepner). Leitet man Cyangas (1 Mol.) in eine alkoh., stark gekühlte Lsg. von Malonester und wenig Na-Äthylat, so erhält man den *Dicyanmalonester* (*Cyaniminoisobernsteinsäureester*), $C_9H_{12}O_4N_2$, Kristalle, F. 93°; ll. in A. und h. Bzl., wl. in W. Wird eine alkoh. Lsg. des Esters mit einem Überschuſs von konz., alkoh. NH_3 24 Stdn. lang stehen gelassen, so scheidet sich der isomere *β-Dicyanmalonester* aus; weiſse Nädelchen (aus h. W.), F. 123°. Fügt man zu einer alkoh. Lsg. des Dicyanmalonesters konz. alkoh. HCl oder konz. H_2SO_4, so entsteht *Dicyanmalonestersäure* (I.), F. 238°. Wird letztere mit ca. 2 Mol. NaOH vorsichtig im Wasserbade erhitzt und die abgekühlte Fl. mit verd. H_2SO_4 übersättigt, so erhält man *Iminooxalmalonestersäure* (II.), farblose Nädelchen (aus h.

I. $CN\cdot C(=NH)\cdot CH(COOH)(COOC_2H_5)$ II. $NH=C(COOH)\cdot CH(COOH)(COOC_2H_5)$

A.), F. 134° unter CO_2-Entw. — Na-Salz, weiſse Kristallblättchen. — Werden 5 g Dicyanmalonestersäure mit 20 ccm H_2O und hierauf mit 50 g 3%ig. Na-Amalgam versetzt und die Reduktionsfl. mit Essigsäure übersättigt, so resultiert *Asparagincarbonsäuremonamid* (III.); farblose Täfelchen (aus NH_3 + Essigsäure), F. 120° unter lebhaftem Aufschäumen. — Leitet man in ein Gemisch von Na-Äthylat (15 g Na + 500 ccm absol. A.) und 100 g Malonester so lange Cyangas ein, bis ca. 18 g aufgenommen worden sind u. behandelt das ausgeschiedene rote Na-Salz mit SS., so erhält man das bereits früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4121; C. **1903**. I. 135) beschriebene *Dicyandimalonesterdilaktam* (*β,β'-Diiminoadipin-α,α'-dicarbonsäureesterdilaktam*), $C_{12}H_{12}O_6N_2$. — Dinatriumsalz, $C_{12}H_{10}O_6N_2Na_2 + 2H_2O$, rot, fast unl. in A., Ä., l. in W. mit roter Farbe. Die früheren Angaben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 192) über dieses Salz sind zu korrigieren. Bezüglich der anderen Na-Salze obigen Laktams sei auf das Original verwiesen. — Dikaliumsalz, $C_{12}H_{10}O_6N_2K_2 + 2H_2O$, purpurrote Kristalle (aus verd. A.) — Durch Aufspaltung und gleichzeitige Verseifung des Dilaktams gewinnt man die bereits früher (l. c.) beschriebene *Dicyandimalonsäure* (*β,β'-Diiminoadipin-α,α'-dicarbonsäure*) (IV.), gelbe Nädelchen. —

III. $CH(NH_2)CONH_2$ / $CH\cdot(COOH)_2$ IV. $NH=C\cdot CH\cdot(COOH)_2$ / $NH=C\cdot CH\cdot(COOH)_2$

Dimethylverb. des Laktams, $C_{14}H_{16}O_6N_2$, tiefgelbe Nadeln, F. 150°; fast unl. in k. W., ll. in sd. A. — *Diäthylverb.*, $C_{16}H_{20}O_6N_2$, gelbe Nadeln, F. 156°; schwerer l. in A. Beide Verbb. werden durch Einw. von NH_3 in die entsprechenden *Diamide* übergeführt (vgl. Original).

Bringt man 0,6 g Acetessigester zu einer Auflösung von 0,1 g Na in 6—8 ccm absol. A., fügt dann 1 g Dicyanmalonester hinzu u. versetzt nach einigen Stunden mit stark verd. H_2SO_4 im Überschuſs, so scheidet sich *Dicyanmalonacetessigesterlaktam*, $C_{12}H_{16}O_6N_2$, aus; gelbe Nadeln (aus Bzl.), die bei 103° zu schm. beginnen, aber erst bei 137° völlig geschmolzen sind; fast unl. in W., ll. in h. A. u. Bzl. — Versetzt man 1 Mol.-Gew. Dicyanmalonester mit einer Auflösung von 1 Mol.-Gew. Na-Methylacetessigester in wenig absol. A. u. säuert nach 12 Stdn. mit verd. H_2SO_4

an, so erhält man *Dicyanmalonmethylacetessigesterlaktam*, $C_{14}H_{16}O_6N_2$; gelbe Nädelchen (aus h. A.), F. 139°. — Das durch Einw. von Dicyanmalonester auf Na-Benzoylester in alkoh. Lsg. sich bildende *Dicyanmalonbenzoylessigesterlaktam*, $C_{18}H_{18}O_6N_2$, fällt auf Zus. einer S. sofort kristallinisch aus, gelbe Nadeln (aus A. oder Bzl.), F. 194°. — Läfst man auf die absol. alkoh. Lsg. von 0,1 g Na u. 1,1 g Acetbernsteinsäureester 1 g Dicyanmalonester einwirken, so erhält man auf Zusatz von verd. H_2SO_4 das allmählich kristallin. erstarrende *Dicyanmalonacetbernsteinsäureesterlaktam*, $C_{17}H_{22}O_8N_2$; gelbe Kristalle, F. 116°, wl. in W., ll. in h. A. u. Bzl. — Gibt man zu der konz. alkoh. Lsg. von je 1 Mol.-Gew. Na-Äthylat und Acetylaceton die äquivalente Menge Dicyanmalonester und säuert nach einigen Stunden an, so resultiert *Dicyanmalonesteracetylacetonlaktam*, $C_{12}H_{14}N_2O_5$; tief gelbe Nadeln (aus h. Bzl. oder A.), F. 135°.

Während alle Verss., die eben beschriebenen Laktame durch Alkalien aufzuspalten, bezw. zu verseifen, nicht zu kristallisierenden Verbb. führten, erhält man solche beim Behandeln der Laktame mit alkoh HCl. Die Einw. der HCl erfolgt wohl in der Art, dafs zunächst unter H_2O-Aufnahme der Laktamring geöffnet und eine Diiminoverb. gebildet wird, die dann weiter in einen Methylenkörper und eine Cyaniminoverb., die Dicyanmalonestersäure zerfällt.

Über die Einw. des Dicyans auf Acetessigester und Acetylaceton (in Gemeinschaft mit **M. Braumann**). Wird der bereits früher von W. Traube dargestellte *α-Dicyanacetessigester* (*Cyaniminomethylacetessigester*), $C_8H_{10}O_3N_2$, in alkoh. NH_3 gelöst und noch so viel Lösungsmittel zugegeben, dafs in der Kälte keine sofortige Ausscheidung erfolgt, so bildet sich nach längerem Stehen ein al *Amidin*, $C_8H_{12}O_3N_3$, aufzufassendes Additionsprod. von 1 Mol. NH_3 mit 1 Mol. Di cyanacetessigester; gelblichweifse Kristalle, Zers. bei 209—211°. — Erwärmt ma 2 g fein gepulverten *α*-Dicyanacetessigester mit 10 ccm H_2O unter Zusatz eine Tropfens verd. HCl oder H_2SO_4 unter Umrühren auf 60° und kühlt rasch ab, s entsteht durch H_2O-Anlagerung *α-Acetyl-α'-iminosuccinaminsäureäthylester*, $C_9H_{12}O_4N_2$ Blättchen (aus Aceton), F. 142°. — Wird 1 Mol. dieses Esters mit 1 Mol. NaOH i wss. Lsg. versetzt und vorsichtig angesäuert, so läfst sich *Acetyliminosuccinimid* $C_6H_6O_3N_2$, in kleinen Täfelchen ohne scharfen F. isolieren. *Methylderivat*, $C_7H_8O_3N_2$ gelbliche Kristalle (aus verd. A.), F. 206—207°, zll. in Aceton und W., wl. in ab A. und Chlf.

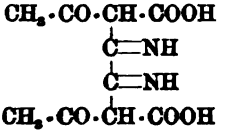
Zur Überführung in *β-Dicyanacetessigester* wird die *α*-Verb. entweder mit de 5-fachen Menge Eg. übergossen und nach dem Abkühlen der Fl. mit H_2O versetz oder unter Erwärmen in der 5-fachen Menge absol. A. gelöst, der etwas HCl-Ga enthält. Diese *β*-Verb. (farblose, rhombische Tafeln aus verd. A., F. 178°) vereinig sich mit NH_3 nicht wie das Isomere im Verhältnis gleicher Mol., sondern es trete 2 Mol. des Esters an 1 NH_3-Mol., indem gleichzeitig Eliminierung von 1 Mol. C_2H_5O erfolgt; farblose Kristalle von der Formel $C_{14}H_{17}O_5N_3$, F. 219°. — Versetzt ma 1 Mol.-Gew. *α*-Verb. in alkoh. Lsg. mit der 1 Mol.-Gew. entsprechenden Meng Monoäthylanilin, so resultiert der *γ-Dicyanacetessigester* (farblose Kristalle aus ver A., F. 211°), den man auch durch Stehenlassen des *α*-Dicyanacetessigesters m sekundären Basen der aliphatischen Reihe erhalten kann. Nur diese *γ*-Verb. i der direkten Methylierung fähig, während die *α*-Verb. bei dieser Behandlung HC abspaltet und der *β*-Ester kaum verändert wird. Der so erhaltene *Dicyanmethy acetessigester*, $C_9H_{12}O_3N_2$, bildet fast farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 110—113°.

Versetzt man 5 g des nach den Angaben W. Traubes dargestellten *Dicya diacetessigesters* (*α,α'-Diacetyl-β,β'-diiminoadipinsäureester*) mit 20 ccm H_2O, fü 50 g 3%ig. Na-Amalgam und 200 g Hg hinzu, entfernt das ölige Reduktionspro mittels Ä. u. versetzt sodann die Fl. unter gleichzeitiger Abkühlung mit verd. so scheidet sich eine bei 132,5° schm. Verb. aus, die mit dem gewöhnlichen Dicya

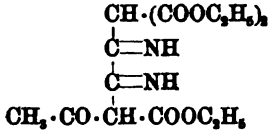
diacetessigester nicht identisch ist u. als *β-Verb.* bezeichnet wurde. Diese, sowohl aus Bzl. als auch aus h. A. in farblosen Nadeln kristallisierende β-Verb. wird weder durch konz. H_2SO_4 oder HCl, noch durch $FeCl_3$ gefärbt, während der gewöhnliche Ester mit diesen Reagenzien purpurrote, bezw. schmutzigrüne, bezw. weinrote Färbungen gibt. Besonders charakteristisch ist das Verhalten zu Alkalien. Der ursprüngliche Ester wird von diesen sofort mit gelbroter Farbe aufgenommen, indem unter A.-Abspaltung ein Laktam entsteht, das man durch Ansäuern der Lsg. als tiefgelb gefärbten Nd. erhält. Die β-Verb. löst sich dagegen farblos in Alkalien auf und wird durch SS. unverändert aus der Lsg. wieder gefällt. — Der durch Reduktion des Dicyandiacetessigesters entstandene u., wie oben angegeben, der alkal. Lsg. durch Ä. entzogene *α,δ-Diacetyl-β,γ-diaminovaleriansäureester*, $C_{11}H_{18}O_4N_2$, bildet farblose Nädelchen (F. 35°) und besitzt basische Eigenschaften.

Dicyandiacetessigester wird durch Alkalien oder Na-Acetessigester in alkoh. Lsg. in ein *Laktam* übergeführt (dunkelgelbe Nadeln aus A., F. 136°), das von Alkalien mit rotgelber Farbe aufgenommen u. durch sofortigen Zusatz von S. unverändert wiedergewonnen wird; bei längerem Verweilen Zers. Zur Aufspaltung des Laktams erhitzt man es mit ca. 6 Mol. 8%ig. wss. NaOH, dampft auf dem Wasserbade ein u. fügt verd. H_2SO_4 in beträchtlichem Überschuſs hinzu. Man erhält so die farblosen Nädelchen der *Dicyandiacetessigsäure* (*α,α'-Diacetyl-β,β'diiminoadipinsäure*) (V.); F. 230° unter lebhafter CO_2-Entw., zll. in W. mit saurer Rk., sll. in NH_3 und Alkalien, wl. in organischen Lösungsmitteln. — Vff. haben versucht, aus dem sehr beständigen, bereits bekannten *α-Carboxyl-α'-acetyl-β,β'-diiminoadipinsäureester* (VI.) den N zu eliminieren. HCl führte hierbei nicht zum Ziel. Durch Einw. von HNO_2 u. darauffolgender Sättigung mit trocknem HCl-Gas wird nur die Hälfte des N eliminiert, aber es entsteht nicht die zu erwartende Verb. $C_{15}H_{21}O_6N$, sondern die um 2 At. H reichere *Verb.* $C_{15}H_{23}O_6N$; farblose Nadeln (aus verd. A., W. oder Lg.), F. 110°. Die Konstitution der Verb. wurde nicht ermittelt. — Der Ester der Formel VI. wird durch Alkalien nicht in ein Laktam übergeführt, sondern es entsteht durch Verseifung eines der Carboxäthyle eine kristallinische, bei 160° schm. *Estersäure* $C_{13}H_{18}O_7N_2$, die neben zwei Carboxäthylen ein freies Carboxyl enthält.

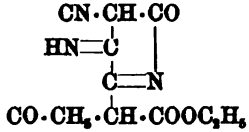
V.



VI.



VII.



Durch Einw. von Eg. oder sehr schwacher alkoh. HCl auf *α-Dicyanacetylaceton* (*Cyaniminomethylacetylaceton*), $CN \cdot C(NH) \cdot CH \cdot (CO \cdot CH_3)_2$ (vergl. C. **99**. I. 21) erhält man das als *β-Verb.* zu bezeichnende Isomere; hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 227°. — Behandelt man äquimolekulare Mengen der α-Verb. und Monoäthylanilin in absol. alkoh. Lsg. in der Wärme, so scheiden sich die bei 211° schm. Täfelchen des *γ-Dicyan-acetylacetons* aus; wl. in fast allen organischen Solvenzien. — Ein von Vff. jetzt als *δ-Verbindung* bezeichnetes Isomeres ist bereits von W. Traube beschrieben worden; hellgrün, F. 162°, kaum l. in verd. NaOH. Die α-Verb. unterscheidet sich wesentlich von den übrigen Isomeren (vgl. Original.) — Das *Dicyandiacetylaceton* oder *symm. α,α'-Tetraacetyl-β,β'-diiminobutan* entsteht am leichtesten durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von alkoh. Na-Äthylat, Acetylaceton u. Dicyanacetylaceton. — Aus äquimolekularen Mengen Na-Malonester u. Dicyanacetylaceton erhält man den *α-Carboxäthyl-β,γ-diimino-δ-diacetylvaleriansäureester*, $(COCH_3)_2CH \cdot C(NH) \cdot C(NH)CH \cdot (COOC_2H_5)_2$; weiſse Prismen (aus h. W.), F. 141—142°.

Über die Einwirkung des Dicyans auf Benzoylessigester (in Gemein-

schaft mit **Felix Heinemann**). Leitet man in ein Gemisch von Na-Äthylat u. Benzoylessigester unter Kühlung die für 1 Mol. Dicyan berechnete Menge Cyangas ein, so scheidet sich *Dicyanbenzoylessigester* (*Cyaniminomethylbenzoylessigester*) (VIII.) aus; Kristalle (aus verd. A.), F. 142,5°; sll. in Eg., zl. in Bzl. und verd. A., fast unl. in W. Läfst man den Ester längere Zeit mit wss. NaOH in Berührung, so entweicht beim Zusatz von Säuren HCN, während *cyanbenzoylessigsaures Äthyl*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CN)CO_2C_2H_5$, zurückbleibt; F. 37,5°. Gegen S. ist der Ester sehr beständig; durch h., konz. H_2SO_4 entsteht ein neuer, in A. schwerer l. Körper (Nadeln, F. 184°), in dem wahrscheinlich ein *Isomeres* des Esters vorliegt. Dicyanbenzoylessigester addiert sehr leicht NH_3, Anilin u. H_2S, wobei die mit den Basen erhaltenen Körper als Amidine, das H_2S-Additionsprod. als eine Verb. vom Typus des Flaveanwasserstoffs aufzufassen ist. *NH_3-Additionsprod.*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, prismatische Kristalle (aus A.), F. 176°. — *Anilinadditionsprod.*, $C_{19}H_{19}O_3N_3$, hexagonale Blättchen (aus verd. A.), F. 155°. — *H_2S-Additionsprod.*, $C_{13}H_{14}O_3N_2S$, säulenförmige gelbe Kristalle, die sich bald grüngelb färben; F. 160°, ll. in A., wl. in W., swl. in Bzl. — 1 Mol. Dicyanbenzoylessigester tritt mit 2 Mol. Hydroxylamin unter Austritt von 1 Mol. H_2O in Rk., indem das 1 Mol. sich direkt an die Cyangruppe anlagert, während das zweite von dem Carbonyl des Esters unter Oximbildung aufgenommen wird. Die so erhaltene *Verb.* $C_{13}H_{16}O_4N_4$ bildet farblose Kriställchen, F. 155° unter Zers., wl. in den üblichen Lösungsmitteln, ll. in Eg. — *Phenylhydrazon des Dicyanbenzoylessigesters*, $C_{19}H_{18}O_2N_4$, kristallinisch, F. 163°; zwl. in A. und Eg., fast unl. in W. — *Acetylverb.* $C_{15}H_{14}O_4N_2$, farblose Täfelchen (aus A.), F. 111°. — Versetzt man ein Gemisch von Dicyanbenzoylessigester und etwas Na-Äthylat mit Benzoylessigester, so scheidet sich *Dicyandibenzoylessigester* (*α,α'-Dibenzoyl-β,β'-diiminoadipinsäure*), $C_{24}H_{24}O_6N_2$, aus; Blättchen (aus h. verd. A.), F. 156,5°; zll. in A., wl. in W.

Über die Einw. des Dicyans auf Cyanessigester u. Benzoylaceton (in Gemeinschaft mit **W. Sander**). Leitet man in eine gut gekühlte, absol. alkoh. Lsg. von Cyanessigester, der man wenig Na-Äthylat zugefügt hat, die erforderliche Menge Cyangas ein, so erhält man *Dicyancyanessigester* (*Cyaniminomethylcyanessigester*) (IX.); gelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 162° unter Zers. — Äquimolekulare

VIII. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5$ / $NC \cdot C{=}NH$ IX. $CN \cdot CH \cdot COOC_2H_5$ / $NC \cdot C{=}NH$ X. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$ / $NC \cdot C{=}NH$

Mengen Dicyancyanessigester und Na-Acetessigester in alkoh. Lsg. vereinigen sich unter Abspaltung von A. zu *Dicyancyanessigesteracetessigesterlaktam* (VII.) gelbe, kristallinische Substanz (aus verd. A.), Sinterung bei 149°, völlig geschmolzen bei 168°. — Zur Anlagerung von Acetylaceton an Dicyanessigester löst man je 1 Mol.-Gew. der beiden Verbb. in absol. A. und fügt Na-Äthylat (1 Mol.) hinzu. Versetzt man das Reaktionsprod. nach einigen Stunden mit W. und hierauf mit H_2SO_4, so fällt *Dicyancyanessigesteracetylacetonlaktam*, $C_{10}H_9O_2N_3$, aus; gelbgrüne Tafeln (aus verd. A.), F. 175°. — Sättigt man eine absol. alkoh. Lsg. von Benzoylaceton und Na-Äthylat unter guter Kühlung und Umschütteln mit Cyangas, so scheidet sich *Dicyanbenzoylaceton* (*Cyaniminomethylbenzoylaceton*) (X.) aus; gelbe Prismen, F. 118° (aus A.), F. 121° (aus Bzl.) *H_2S-Additionsprod.*, $C_{13}H_{11}O_2N_2S$, gelbe Nädelchen (aus verd. A.), F. 182° unter Zers. (Liebigs Ann. **332**. 104—58. 30/3.) Volland.

A. W. K. de Jong, *Die Umwandlungen der Salze der Brenztraubensäure*. III. Mitteilung. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 299; C. **1903**. I. 16.) Es wurde die Zers. des *brenztraubensauren Ammoniums* in neutraler und alkal. Lsg. studiert. Neutralisiert man Brenztraubensäure in wässeriger Lsg. mit NH_4-Carbonat und läfst die resultierende Lsg. an der Luft stehen, so läfst sich nach zwei bis drei Tagen mittels Phenylhydrazins die Ggw. von Brenztraubensäure und von *α-Keto*

γ-aminobutan-α,γ-dicarbonsäure, $CH_3 \cdot C(NH_2)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$, nachweisen; später färbt sich die Fl. braun, und es scheidet sich ein saures NH_4-Salz der *Uvitoninsäure*, $CH_3 \cdot \overline{C : N \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C(CO_2H) : CH}$, aus der Lsg. aus: Kristalle aus k. W. vom F. 255° unter Zers., deren Zus. der Formel $(NH_4)C_8H_6O_4N + (NH_4)_2C_8H_5O_4N$ entspricht. Durch Behandlung von Brenztraubensäure mit überschüssigem NH_3 bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen und durch Kochen einer verd. wss. Lsg. von NH_4-Pyruvat erhält man gleichfalls Uvitoninsäure. Das Cu-Salz derselben entspricht der Formel $Cu \cdot C_8H_5O_4N + 4H_2O$; das Na-Salz, $Na_2 \cdot C_8H_5O_4N$, kristallisiert in Nadeln, die lufttrocken 6 Mol. H_2O, nach dem Trocknen über H_2SO_4 1 Mol. H_2O enthalten; die freie Uvitoninsäure, $C_8H_7O_4N$, schm. bei 274° und hält hartnäckig H_2O zurück, kann aber durch Erhitzen auf 130° wasserfrei erhalten werden (vgl. hierzu ALTAR, LIEBIGs Ann. **237**. 191; C. **87**. 226).

Läßt man äquimolekulare Mengen Brenztraubensäure und NH_3 in wss.-alkoh. Lsg. bei —10° aufeinander einwirken, so erhält man reines brenztraubensaures NH_4; arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so resultiert ein Gemisch, in welchem sich Brenztraubensäure u. α-Keto-γ-aminobutan-α,γ-dicarbonsäure nachweisen lassen. Meta- oder Parabrenztraubensäure entstehen nicht. Bei Anwendung von überschüssigem NH_3 enthält das Reaktionsprod. größere Mengen unveränderter Brenztraubensäure. — Durch Kochen mit NH_3 wird α-Keto-γ-aminobutan-α,γ-dicarbonsäure nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot C(NH_2)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H + NH_3 + H_2O = 2CH_3 \cdot CO \cdot CO_2NH_4$$

in NH_4-Pyruvat zurückverwandelt. — Das Phenylhydrazon der α-Keto-γ-aminobutan-α,γ-dicarbonsäure, Nadeln aus sd. W. von der Zus. $C_{12}H_{15}O_4N_3 + H_2O$, schm. unter Zers. bei 156°, ist ll. in Mineralsäuren und Alkalien, wl. in W., A., Ä., liefert ein in roten Nadeln kristallisierendes, in W. ll. saures K-Salz von der Zus. $K \cdot C_{12}H_{14}O_4N_3 + 4H_2O$ und verwandelt sich beim Erhitzen mit HCl (D. 1,14) nach der Gleichung: $C_{12}H_{15}O_4N_3 = C_{12}H_{10}O_3N_2 + H_2O + NH_3$ in *3-Keto-4-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1,2-diazin-6-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot \overline{N \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot C(CO_2H) : N}$, weiße Nadeln, F. 216°, ll. in K_2CO_3-Lsg.

Zur Erklärung der Tatsache, daß brenztraubensaures NH_4 bei Einw. von freier S. in α-Acetaminopropionsäure, $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, übergeht (Rec. trav. chim. Pays-Bas **19**. 259; C. **1901**. I. 168), ist es nicht erforderlich, eine intramolekulare Atomwanderung im Sinne ERLENMEYERs anzunehmen; vielmehr kann man annehmen, daß zunächst die Verb. $CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot NH \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_3$ gebildet wird, diese sich in ihr Lakton, $CH_3 \cdot \overline{C(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot NH}$, verwandelt und letzteres CO_2 abspaltet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 131—46. 30/5. Utrecht. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

A. W. K. de Jong, *Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Brenztraubensäure. IV.* Mitteilung. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas **22**. 281; C. **1903**. II. 107.) Kocht man *α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure*, $CH_3 \cdot C(CO_2H) : CBr \cdot CO \cdot CO_2H$, mit HCl (D. 1,14) oder verd. H_2SO_4 (1 : 1), so entwickelt sich CO_2, und es resultiert eine *Verbindung* $C_5H_5O_3Br$, die einer der beiden Formeln $CH_3 \cdot C(CO_2H) : CBr \cdot CHO$ oder $CH_3 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot CO_2H$ entspricht: Kristalle aus W., F. 95°, ll. in A. und Ä. — Beim Eindunsten einer Lsg. von α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure in Essigsäureanhydrid über H_2SO_4 entsteht das *gemischte Anhydrid der Essigsäure und des α,γ-Laktons der α-Keto-β-brom-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure*, $CH_3 \cdot CO—O—CO \cdot \overline{C(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CHBr}$, Kristalle, F. 86°. — Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf den sauren Äthylester der α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure bei gewöhn-

licher Temperatur entsteht das *gemischte Anhydrid der Essigsäure und des sauren Äthylesters der α-Keto-β-brom-β-buten-α,γ-dicarbonsäure*, $CH_3 \cdot CO—O—CO \cdot C(CH_3)$: $CBr \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, Öl, welches durch H_2O allmählich wieder in seine Komponenten zers. wird.

Sättigt man eine alkoh. Lsg. des *α,γ-Laktons der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure*, $HO_2C \cdot \overline{C(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2}$, mit HCl, so erhält man den schon von GENVRESSE (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 377; C. **93**. II. 66) beschriebenen *α-Keto-β-buten-α,γ-dicarbonsäurediäthylester*, $CH_3 \cdot C(CO_2C_2H_5) : CH \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, Öl, Kp_{23}. 182—184°. — Mit Na-Disulfit verbindet sich das Na-Salz des *α,γ*-Laktons der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure zu einer Doppelverb. von der Zus. $Na \cdot C_6H_3O_5 + NaHSO_3 + 7H_2O$, Kristalle, die aus wss. Lsg. durch A. zunächst als Öl ausgefällt werden. — Die bei Einw. von HCl auf das Phenylhydrazon des *α,γ*-Laktons der α-Keto-γ-oxybutan-α,γ-dicarbonsäure sich bildende *Verb.* $C_{12}H_{10}O_5N_2$ (LIEBIGs Ann. **319**. 126; C. **1901**. II. 1333) liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, $C_{12}H_9O_5N_2(C_2H_3O)$, weiße Nadeln, aus alkoh. Lsg. durch W. fällbar, Zersetzungspunkt 264°, unl. in W., l. in A. und NaOH. — Die aus der Verb. $C_{12}H_{10}O_5N_2$ unter der Einw. von NaOH entstehende *Verbindung* $C_{12}H_9O_4N +$ H_2O (l. c.) löst sich in HNO_3 zu einer durch W. ausfällbaren Nitroverbindung $C_{12}H_8O_4N(NO_2) + H_2O$ vom F. 218°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 147—54. 30/5. Utrecht. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

A. F. Holleman, *Notiz über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf α-Ketonsäuren und auf 1,2-Diketone.* Die Oxydation von *α-Ketonsäuren* zu den um die CO-Gruppe ärmeren Carbonsäuren läßt sich in vielen Fällen bequem durch Behandlung mit H_2O_2 bewerkstelligen. So wird *Brenztraubensäure* durch H_2O_2 quantitativ zu CO_2 und Essigsäure, *Benzoylameisensäure* zu CO_2 und Benzoesäure, *Thienylglyoxylsäure*, $C_4H_3S \cdot CO \cdot CO_2H$, zu CO_2 und Thiophencarbonsäure oxydiert. — *1,2-Diketone* verhalten sich ähnlich: *Benzil* liefert quantitativ Benzoesäure; *Kampferchinon* ($[\alpha_D]^{20} = -84°$ in absol. A.) gibt Kampfersäureanhydrid; *Phenanthrenchinon* gibt Diphensäure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 169—72. 30/5. Groningen. Univ.-Lab.) HENLE.

G. Ortoleva und **G. Vassallo**, *Einwirkung von Jod auf Dehydracetsäure in Pyridinlösung.* Vorläufige Mitteilung. Aus den bisherigen Verss. geht hervor, daß bei Einw. von Jod auf Dehydracetsäure in Pyridinlsg. ein *Körper* $C_{16}H_{14}O_4NJ$, wohl ein Additionsprod. von 1 Mol. Dehydracetsäure mit 1 Mol. Pyridinjodhydrat, u. ein *Oxydationsprod.* $C_{16}H_{14}O_8$, eine Verb. aus 2 Mol. Dehydracetsäure minus 2 Atome H entsteht. — Experimenteller Teil. Zu einer Lsg. von 4 g Dehydracetsäure in 8 g Pyridin, verd. mit 30 ccm w. A., fügt man 4 g Jod, erwärmt einige Minuten und filtriert sofort die sich absetzende M., F. 225° (Ausbeute an Rohprod. 2,5 g). Aus sd. W. glänzende Schuppen, $C_{16}H_{14}O_4NJ$, F. 234° unter Zers., unl. in Bzl., Chlf., sd. A., swl. in Eg. und Acetanhydrid, l. in w. W. und sd. konz. HCl. Gibt in wss. Lsg. mit $AgNO_3$ quantitativ AgJ, mit konz. H_2SO_4 HJ und J, beim Erhitzen mit feuchtem Ag_2O einen Silberspiegel; färbt sich mit Alkalien u. Alkalicarbonaten in der Kälte gelb, in der Wärme rot, aber bei vorsichtigem Erhitzen unter Umrühren von 2 g der Verb. in 30 ccm 50%ig. KOH und darauffolgendem, vorsichtigem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 bildet sich neben anscheinend der COLLIEschen *Triacetsäure*, F. 189—190° (J. Chem. Soc. London **59**. 617), eine *Verb.* $C_{21}H_{19}O_8N$, aus sd. W. weiße, glänzende Schuppen, bei 220—270° verkohlend, ohne zu schm. — Aus dem Filtrat des Rohprod., F. 225°, scheidet sich beim Stehen noch etwa 1 g einer *Verb.*, F. 175—180°, ab, die, aus Chlf. oder Eg. umkristallisiert, lange

weiße Nadeln der Zus. $C_{16}H_{14}O_8$, F. 214—215° unter Zers., bildet. KOH färbt rotviolett, in der Wärme tritt Zers. unter Abspaltung von Aceton ein. Die schwach saure wss. Lsg. der Verb., F. 214—215°, entfärbt leicht $KMnO_4$ und gibt in Chlf.-Lsg. mit Brom eine weiße *Verb.*, F. 153—154° unter Zers., die ebenfalls in wss. Lsg. $KMnO_4$ entfärbt u. mit $AgNO_3$ AgBr fällt. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 342—47. 14/5. [Januar.] Caserta.) ROTH-Breslau.

L. Bouveault u. A. Wahl, *Über die Isonitrosoessigester.* Zur Darst. der Isonitrosoessigester löst man 50 g Acetessigester unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 20—25° in 125—150 g konz. H_2SO_4, kühlt die Lsg. auf —10° ab, setzt tropfenweise eine solche von 50 g Bleikammerkristallen in 75 g konz. H_2SO_4 (Temperatur nicht über 0°) hinzu, gießt sofort auf 300—400 g Eis und schüttelt sogleich mehrmals mit Ä. aus. Man wäscht die äth. Lsg. mit W. u. verd. Sodalsg., entfernt den Ä. und destilliert den Rückstand im Vakuum. Ausbeute 75%. Die Rk. verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + NOOH = CH_3 \cdot COOH + OHN : CH \cdot COOC_2H_5.$$

Nitrosoessigsäureäthylester, $C_4H_7O_3N$, weiße, an der Luft zerfließende Nadeln aus Ä. + PAe., F. 35°. Kp_{15}. 110—115° ohne Zers., ll. in W. und den organischen Lösungsmitteln, l. in wss. Alkalien mit gelber Farbe. Geht bei zweitägiger Berührung mit 2 Mol. k. verd. Kalilauge in die freie *Nitrosoessigsäure* über; Prismen aus Ä. + PAe., F. 143—144° unter Zers. Bildet in äth. Lsg. mit Na ein aus verd. A. kristallisierendes Na-Salz, $C_4H_6O_3NNa$. Geht beim Auflösen in Essigsäureanhydrid in *Cyanameisensäureäthylester*, Kp. 115—116°, über. — *Nitrosoessigsäuremethylester*, $C_3H_5O_3N$, Prismen aus Ä. + PAe., F. 55°, Kp_{15}. gegen 100°, sll. in W. — *Nitrosoessigsäureisobutylester*, $C_6H_{11}O_3N$, dickliche, in der Kälte nicht erstarrende Fl., Kp_{10}. 117—118° ohne Zers., D^0_4. 1,082, sozusagen unl. in W., l. in wss. Alkalien mit gelber Farbe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 675—79. 5/6.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. A. Wahl, *Einwirkung von N_2O_3 und N_2O_4 auf die Nitrosoessigester.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 196; C. **1903**. II. 658.) Bringt man Nitrosoessigsäureäthylester mit N_2O_4-Dämpfen zusammen, so verflüssigt es sich unter Wärme- und Gasentw. und scheidet nach einiger Zeit Kristalle von *Oximinonitroessigsäureäthylester*, $OHN : C(NO_2) \cdot COOC_2H_5$, F. 61° unter Zers., ab, während die Mutterlauge das Zersetzungsprod. des Oximinonitroessigesters, den *Bisanhydronitroessigsäureäthylester*, enthält. — Da die Einw. des N_2O_4 nicht zur B. des erwarteten Glyoxylesters führte, wurde der Nitrosoessigester einem N_2O_3-Strom ausgesetzt, wobei von Zeit zu Zeit durch Eis gekühlt werden mußte. Es trat auch hier unter Wärme- u. Gasentw. Verflüssigung ein; beim Destillieren des Reaktionsprod. im Vakuum ging unter heftiger Zers. zunächst eine geringe Menge eines nicht näher zu charakterisierenden, aldehydartigen Körpers u. später Bisanhydronitroessigsäureäthylester, das Zersetzungsprod. des Oximinonitroessigesters, über. — Wurde der Nitrosoessigsäureisobutylester in der gleichen Weise der Einw. von N_2O_3 unterworfen, das Reaktionsprod. aber nicht direkt im Vakuum destilliert, sondern zur Erzielung einer weniger heftigen Zers. des entstandenen Oximinonitroessigesters in isobutylalkoh. Lsg. einige Zeit am Rückflußkühler gekocht, so ließ sich der korrespondierende, aldehydartige Körper in größerer Menge abscheiden und als *Glyoxylsäureisobutylester*, $CHO \cdot COOC_4H_9$, charakterisieren. Leichtbewegliche, gelbe Fl. von durchdringendem Geruch, Kp_{15}. 75—80°, verbindet sich unter Wärmeentw. mit W. zu einer dicklichen, farblosen Fl., reduziert in der Kälte ammoniakalische Silberlsg. Semicarbazon, weiße Blättchen aus A., F. 214—215°. *Bisanhydronitroessigsäureisobutylester*, $(C_6H_9O_3N)_2$, gelbliche, dicke Fl., Kp_{15}. 180—185°, D^4_0. 1,156.

— Bei der direkten Dest. des Einwirkungsprod. von N_2O_3 auf Nitroessigsäureisobutylester im Vakuum entstand als Nebenprod. etwas freie *Glyoxylsäure*. Phenylhydrazon, F. 143—145°. Semicarbazon, weiße Kristallkörner aus sd. 30—40%ig. Ameisensäure, F. 240° unter Zers. Die Darst. von freier Glyoxylsäure aus dem Isobutylester durch Erhitzen des letzteren mit W. auf 140—150° gelang nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris **31**. 679—82. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Gustaf Hellsing, *Über das α-Acetylaminoisobutyronitril und einige daraus erhaltene Verbindungen*. Um die Eigenschaften einiger Abkömmlinge der Verb. $CH_2<\begin{matrix}CS\cdot N\\ NH\cdot CH\end{matrix}$ kennen zu lernen, hat Vf. zuerst versucht, durch Einw. von Cyanammonium auf Ketone zu α-Aminonitrilen zu gelangen. Zu einer nach CURTIUS' Methode (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 59) bereiteten Cyanammoniumlsg. wurde die berechnete Menge Aceton zugegeben und das ölig ausgeschiedene, relativ unbeständige *α-Aminoisobutyronitril* im unreinen Zustande mittels Acetanhydrid in *α-Acetylaminoisobutyronitril*, $(CH_3)_2C(CN)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, übergeführt; rektanguläre, wasserhelle, farblose Nadeln oder Tafeln (aus Ä.), F. 106°; sll. in W. u. A., zwl. in Ä. — Kocht man eine alkoh. Lsg. dieses Nitrils mit etwas konz. HCl u. fügt nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen NH_4Cl wss. KOH zu, so erhält man das K-Salz der α-Acetylaminoisobuttersäure, $C_6H_{10}O_3NK$ (farblose Prismen aus A., F. 133° unter Gasentw., ll. in W. und A., unl. in Ä.), während man bei einem analogen Vers. — wobei die Lsg. mit H_2O verd., mit KOH neutralisiert und dann mit Ä. ausgeschüttelt wurde — den *Äthylester der α-Acetylaminoisobuttersäure* gewinnt; farblose Prismen (aus Ä.), F. 87,5°; l. in A. und Ä. Bei einem 3. Vers. wurde die alkoh. Nitrillsg. ebenfalls mit HCl gekocht, die von NH_4Cl befreite Lsg. im Wasserbade unter Zusatz von HCl öfters zur Trockne eingedampft, der im W. gel. Rückstand mit Silberoxyd gekocht u. H_2S eingeleitet. Hierbei resultierte die zuerst von URECH (LIEBIGS Ann. **164**. 268) dargestellte *α-Aminoisobuttersäure* in sechseckigen, farblosen Tafeln von süßem Geschmack, die oberhalb 220° unzers. sublimieren.

Leitet man in eine mit konz. NH_3 versetzte alkoh. Lsg. des Nitrils H_2S bis zur Sättigung ein, so scheidet sich nach kurzer Zeit *α-Acetylaminothioisobutyramid*, $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C(CH_3)_2\cdot CS\cdot NH_2$, aus; farblose Prismen (aus W.), lange weiße Nadeln (aus A. oder Ä.), F. 162° unter H_2O-Verlust; l. in W., A. u. Ä., unl. in Bzl. Wahrscheinlich setzt sich dieses Thiamid mit A. unter B. eines Thioiminoäthers teilweise um. — Erhitzt man obiges Thiamid ½ Stde. lang auf 180—190°, so bildet sich unter H_2O-Abspaltung eine *Verb.* $C_6H_{10}N_2S$; platte, farblose Nadeln oder Blätter, die bald undurchsichtig werden (aus konz. wss. Lsg.) oder durchschimmernde, haltbare Blätter (aus verd. wss. Lsg.), F. 163°; l. in W., A., Ä. u. Bzl. — Hydrochlorat, $C_6H_{11}N_2SCl$, hellgelbe, viereckige Tafeln, Zers. oberhalb 200°, ll. in W. u. A. Entweder reagiert das Thiamid unter H_2O-Austritt in der Aminoform (I.) oder in der Iminoform (II.); im ersteren Falle würde die Verb. $C_6H_{10}N_2S$ ein *β,β,μ-Trimethyl-*

I. $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CS\cdot N\\ NH\cdot C\end{matrix}\begin{matrix}H_2\\ O\\ CH_3\end{matrix}$ II. $(CH_3)_2C<\begin{matrix}C(:NH)\cdot S\\ N\end{matrix}\begin{matrix}H\\ H\\ C\end{matrix}\begin{matrix}\\ \\ O\end{matrix}\begin{matrix}\\ \\ CH_3\end{matrix}$

α-thioketo-α-dihydroglyoxalin darstellen, im zweiten Falle aber der *Thiazolreihe* angehören.

Vf. gibt der Konstitution I. den Vorzug und hofft, den Beweis für diese Annahme bald liefern zu können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1921—25. 28/5. [12/4.] Upsala. Univ.-Lab.) VOLLAND.

J. W. Mellor und L. Bradshaw, *Kinetik der Zuckerinversion.* Die „Konstante" der Zuckerinversion, nach der unimolekularen Gleichung berechnet, wächst gewöhnlich zu einem Maximalwert. Die Rk. scheint also komplizierter zu sein. Die aus dem Invertzucker nach KULLGREN entstehende S. kann nur eine geringe Störung verursachen; ferner können Dextrose und Lävulose birotierend entstehen, d. h. der unimolekularen Hauptrk. folgen noch zwei andere unimolekulare. Die Gleichungen werden entwickelt. Die Vff. können ihre Vers.-Daten zwar mit einer solchen Gleichung darstellen, legen dem aber wenig Wert bei. Vielleicht lassen sich die in die Gleichung eingehenden Konstanten in einem anderen Fall (Hydrolyse der Gentianose unter dem Einfluß von Invertase einerseits, Emulsin andererseits) einzeln bestimmen, so daß die Theorie einwandsfrei geprüft werden kann. (Z. f. physik. Ch. **48**. 353—58. 7/6. Newcastle. Staffs. High School.) W. A. ROTH-Berlin.

C. F. Cross u. E. J. Bevan, *Über die Konstitution der Zellulose.* A. A. GREEN hat vor kurzem für die *Zellulose* die Konstitutionsformel

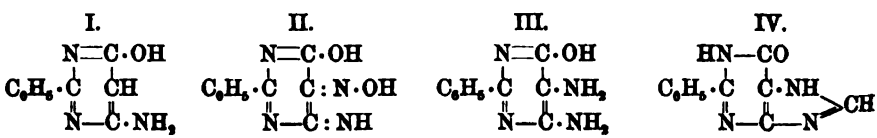
aufgestellt (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 97; C. **1904**. I. 1069). Nach den Vff. steht diese Formel im Widerspruch mit den neueren, die Zellulose betreffenden experimentellen Tatsachen, wie solche zum Teil in ihren Veröffentlichungen „Zellulose" (1895) u. „Researches on Cellulose" (1901) mitgeteilt worden sind. Insbesondere werden die folgenden Argumente gegen die GREENsche Formel betont. 1. Eine Formel mit 6 C-Atomen läßt sich schwerlich mit dem Verhalten der Zellulose gegen Alkalihydrate vereinbaren. Während alle Monosen durch Alkali schnell und zum Schluß vollständig unter Spaltung der Kohlenstoffkette zers. werden, zeigen die Zellulosen eine ganz außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien, ja sie halten sogar eine Schmelze mit kons. Ätzalkalilsgg. bei 180° aus. Die Vff. haben Alkalizellulose, die 2 Jahre in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt worden war, untersucht und konnten keine weitere Veränderung, als eine sehr geringe Hydrolysierung feststellen. 2. Die Übergänge: Zellulose-Alkali, Zellulose-Xanthat (Viskose), Zellulose (Hydrat) verlaufen quantitativ. Die Zellulose erleidet keine weitere Veränderung als höchstens eine leichte Hydratisierung, vielleicht auch Hydrolyse. Die dabei präzisierten quantitativen Verhältnisse liefern weiter den experimentellen Beweis, daß die reagierenden Gruppen sich wieder zu einem Aggregat von hohem Molekulargewicht vereinigen. Die Xanthate der Kohlenstoffzahlen C_{12}, C_{16}, C_{24} u. C_{48} sind definierte Phasen in der rückwärts gehenden Zers. der Viskose. 3. GREEN bezweifelt die Existenz des Tetraacetats der Zellulose (berechnet auf C_6). Die Vff. haben aber dessen Existenz experimentell erwiesen, und zwar durch Best. der Ausbeute, Verseifungswerte u. Ausbeute u. Eigenschaften der regenerierten Zellulose. Sie haben ferner neuerdings den *Essig-Schwefelsäureester der Zellulose*, $(C_6H_7O_2)_4 \cdot SO_4 \cdot (C_2H_3O_2)_{10}$, dargestellt; derselbe reagiert neutral; der Schwefelsäurerest ist so fest gebunden, daß er der Verseifung einen bemerkenswerten Widerstand entgegensetzt. Aus dem Verhältnis des Schwefelsäurerestes zum Kohlenstoffkomplex ergibt sich, daß die Monoseformel ganz unangebracht ist. 4. Die kolloidale Natur der Zellulose soll nach GREEN kein positives Anzeichen der komplexen Molekularstruktur sein. Er erinnert daran, daß Kieselsäure u. Tonerde kolloidal sind u. doch durch die einfachen Formeln SiO_2 und Al_2O_3 wiedergegeben werden. Demgegenüber betonen die Vff., daß letztere Formeln lediglich die einfachste Zus. ausdrücken sollen. Dahingegen besteht eine beträchtliche Änderung zwischen der chemischen Funktion eines komplexen Aggregates, wie Zellulose, Stärke, u. derjenigen der konstituierenden Monose, u. die kolloidale Natur der Zellulose wird durch die lange Reihe chemischer Umwandlungen, die man mit ihr vornehmen kann, immer aufrecht erhalten; sie

muſs also mit der Konstitution im Zusammenhang stehen. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 197—99. 1/6. London.) PRAGER.

A. u. L. Lumière u. **F. Perrin**, *Einwirkung des Diäthylchlorformamids auf die Alkohole und Phenole.* Zur Darst. des *Diäthylchlorformamids* trägt man allmählich 2 Mol. Diäthylamin in Bzl.-Lsg. in 1 Mol. Phosgen, gel. in Toluol, ein, entfernt das Diäthylaminchlorhydrat durch Waschen mit W., destilliert das Toluol und Bzl. ab und rektifiziert den Rückstand; Fl., Kp. 187—190°. Durch vorsichtiges Erhitzen des Diäthylchlorformamids mit der äquimolekularen Menge eines A. oder Phenols entstehen Körper von der Formel $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot OR$. Dargestellt wurden folgende Verbb.: *Diäthylurethan*, $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot OC_2H_5$, Kp. 169—172°. — $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot OCH(C_2H_5)_2$, Kp. 206—208°, unl. in W. — $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2Cl)_2$, Kp. 259—261°, unl. in W. — $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OC_2H_5)_2$, Kp. 260—262°, unl. in W. — *Diäthylphenylcarbamat*, $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5$, sirupöse Fl., Kp. 270—271°, unl. in W. — $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, aus Resorcin, stark sirupöse Fl., Kp_{10}. 236—237°, unl. in W. — $(C_2H_5)_2N \cdot CO \cdot OC_6H_4 \cdot OCH_3$, aus Guajakol, sirupöse Fl., Kp. 299—300°, unl. in W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 689—91. 5/6.) DÜSTERBEHN.

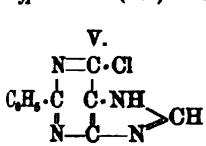
Charles Edward Fawsitt, *Die Zersetzung der Alkylharnstoffe. Vorläufige Mitteilung.* Schon früher (Z. f. phisik. Ch. **41**. 601; C. **1902**. II. 935) wurde gezeigt, daſs die Zers. von Harnstoff durch SS. nicht ein Fall von einfacher Hydrolyse, sondern das Resultat einer sekundären Zers. ist, welcher eine Isomerisation zu Ammoniumcyanat vorangeht. Eine unter Benutzung ähnlicher Methoden ausgeführte Unters. der Zersetzungsgeschwindigkeit von Alkylharnstoffen durch SS. ergab völlig analoge Resultate. Die Hydrolyse ist eine indirekte; sie kommt zu Stande als eine sekundäre Umsetzung der S. mit dem Alkylammoniumcyanat. Methylharnstoff wird langsamer, Dimethylharnstoff viel rascher zers. als Harnstoff. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 126. 31/5. [18/5.*].) HENLE.

Wilhelm Traube und **Ludwig Herrmann**, *Über 2-Phenylhypoxanthin und 2-Phenyladenin.* Wie bei den früheren Synthesen TRAUBEs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1371. 3035; C. **1900**. I. 1172; II. 1204) in der Puringruppe, dienten auch zu den folgenden Verss. der *Cyanessigester*, bezw. dessen Na-Verb. (DRP. 134984; C. **1902**. II. 1165) als Ausgangsmaterial. Bei der Kondensation mit *Amidinen* liefert dieser Ester 2-Alkyl-6-oxypurine. So erhält man z. B. durch 12stünd. Stehenlassen äquimolekularer Mengen Cyanessigester und Benzamidin in A., Eindampfen, Lösen in W. (+ etwas NaOH) und Ansäuern mit Essigsäure das *2-Phenyl-4-amino-6-oxypyrimidin* (I.). Nadeln aus W. oder A.; F. 252°; ll. in verd. HCl u. NaOH. — Pt-Salz. Gelbe Nadeln. — Na-Salz. In konz. NaOH unl. Kristalle. — Wird von salpetriger S. in die *Isonitrosoverb.* II. umgewandelt. Grüne Nadeln ohne scharfen F. aus W. oder A.; aus den Lagg. in NH_3 und fixen Alkalien kristallisieren bald blaue, bezw. violette Salze aus; die blaugrünen Lagg. in Mineralsäuren entfärben sich rasch infolge von Zers. — Von Schwefelammonium wird Verbindung II. zum

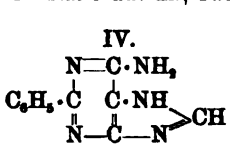


2-Phenyl-4,5-diamino-6-oxypyrimidin (III.) reduziert; dunkelgelbe Kristalle aus A. — Chlorhydrat, $C_{10}H_{10}ON_4 \cdot HCl$. Kristalle aus W. — Durch 2stünd. Kochen mit der 8—10fachen Menge Ameisensäure der D. 1,2 geht das o-Diamin in *2-Phenyl-*

hypoxanthin (IV.) über. Kristalle aus A.; swl. in W., etwas leichter in h. A.; das Chlorhydrat wird von W. partiell dissociiert; das Ag-Salz ist ein amorpher Nd.; die Base gibt gleich dem Hypoxanthin keine Murexidrk. — Durch 4stünd. Erhitzen (unter ständigem Schütteln) mit 8—10 Tln.



V.



IV.

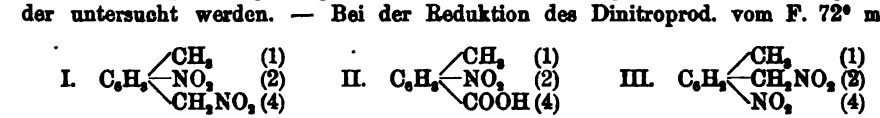
$POCl_3$ auf 140° geht Verbindung IV. in *2-Phenyl-6-chlorpurin* (V.) über; rhombische Täfelchen aus A.; kl. in W. — Ersetzt bei mehrstünd. Erhitzen mit konz. NH_3 auf 140° das Halogen gegen NH_2 und liefert *2-Phenyladenin* (VI.); Nadeln aus A. oder W.; die wss. Lsg. reagiert gegen Lakmus neutral; wird, wie das Adenin, durch $AgNO_3$ aus ammoniakal. und auch aus salpetersaurer Lsg. gefällt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2267—72. 11/6. [28/5.] Berlin.) STELZNER.

J. J. Blanksma, *Über die Substitution im Benzolkern.* Es werden die Erscheinungen u. Gesetzmäßigkeiten besprochen, die beobachtet worden sind einerseits beim Eintritt weiterer Substituenten in das Molekül mono-, di- und trisubstituierter Benzolderivate, andererseits bezüglich der Beständigkeit, welche solche mehrfach substituierte Benzolderivate aufweisen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 202—17. 30/5. Amsterdam.) HENLE.

G. W. Mc Kee, *Über die Zersetzung des Benzols bei hohen Temperaturen.* Bei Darst. von Kohlengas und carburiertem Wassergas nehmen die pyrogenetischen Rkk., ausgehend von den Gasölen, welche höhere normale Paraffine sind, folgenden Verlauf: Höhere Paraffine ⟶ niedere Paraffine ⟶ Olefine ⟶ Acetylene ⟶ Benzole ⟶ Diphenyl etc. ⟶ Naphtalin etc. ⟶ teerige Substanz ⟶ Kohle u. Wasserstoff. Von Wichtigkeit wegen der Verstopfung von Röhren u. Maschinen durch die Abscheidung fester Körper ist die Ermittlung der Übergangstemperaturen dieser Stoffe. Vf. verwendete dazu einen sehr komplizierten, aus dem Original zu ersehenden App., einen elektrisch geheizten Ofen, in welchem Bzl. tropfenweise verdampfte, die Dämpfe auf verschieden hohe, mit einem LE CHATELIERschen Pyrometer gemessene Temperaturen erhitzt, wieder abgekühlt und auf Zers. geprüft wurden. Das geschah teils durch Best. des spezifischen Gewichtes des erkalteten Prod. bei 18°, teils durch Verdunsten u. Prüfung des Rückstandes unter dem Mikroskop auf feste Bestandteile. Von 448° an zeigte sich eine Zers. der Dämpfe durch erhebliches Ansteigen des spezifischen Gewichtes pro 100° gesteigerter Temperatur der Dämpfe, und von 562° an zeigten sich Kristalle im Rückstand. Aus einer Kurve ist eine ziemlich starke Zers. vor 700° ersichtlich, so daß es nicht ratsam erscheint, das einem Gas zugefügte anreichernde Material einer viel höheren Temperatur als 700° auszusetzen. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 403—4. 30/4. [25/3.] Toronto. Univ.-Lab. von Prof. W. R. LONG.) BLOCH.

M. Konowaloff und **Sentschikowski**, *Über die Nitrierung des p-Tolylnitromethans.* Die Arbeit wurde mit der Absicht unternommen, um festzustellen, in welche Stellung des Benzolkerns die zweite Nitrogruppe wandern wird, wenn die erste sich in einer Seitenkette befindet. Zu dem Behufe wurde p-Tolylnitromethan, $C_6H_4(CH_2NO_2)(CH_3)$, dargestellt und mit konz. HNO_3 (D. 1,505) bei —10° behandelt. Es resultiert der Hauptmenge nach *m-Nitrotolylnitromethan* (I.); Täfelchen vom F. 72°. Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in die *2-Nitro-p-toluylsäure* (II.) über, wodurch die Konstitution des Ausgangsprod. festgestellt wird. Als Nebenprod. entsteht beim Nitrieren ein strukturisomeres Nitrotolylnitromethan, dem, seinem Oxydationsprod. mit $KMnO_4$ gemäß, die Formel III. zukommt. F. 58—59°. Die B. dieser

Verb. kann dadurch erklärt werden, daſs dem p-Xylol, dem Ausgangsprod., wahrscheinlich o-Xylol beigemengt war. Jedoch soll die fragliche Verb. noch eingehender untersucht werden. — Bei der Reduktion des Dinitroprod. vom F. 72° mit



Sn + HCl gehen beide Nitrogruppen leicht in Aminogruppen über. Die resultierende Base ist unter Zers. destillierbar und gibt mit HNO_3, HCl und H_2SO_4 gut kristallisierende Sale. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 462—65. 13/6. [9/3.] Kiew. Lab. d. Polyt. Inst.) LUTZ.

M. Konowaloff, *Über die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Halogenverbindungen.* (II. Mitteilung.) Die gegenwärtige Arbeit handelt von der Nitrierung der Seitenketten aromatischer im Kern halogensubstituierter Verbb. Hauptsächlich wurde die Einw. von verd. HNO_3 (D. 1,075) auf Brom-o-xylol (Br : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4) bei Siedetemperatur studiert. Die Rk. geht sehr langsam von statten; das Brom beeinfluſst die Reaktionsgeschwindigkeit kaum, wie Parallelverss. mit o-Xylol dartun. Es resultiert neben flüssigen, bislang nicht untersuchten Nitroverbb. die kristallinische *Nitroverbindung* $C_6H_2(CH_2NO_2)(CH_3)Br$ (1 : 2 : 5) vom F. 65°. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert sie eine S. vom F. 174—176°, welche sich auch neben einer zweiten S. vom F. 135—138° u. den Nitroverbb. in den Einwirkungsprodd. von HNO_3 auf Brom-o-xylol wiederfindet. Mit Kalk destilliert, liefert diese S. (F. 174—176°) p-Bromtoluol, folglich hat sie die Formel $C_6H_2(COOH)(CH_3)(Br)$ (1 : 2 : 5). Hiermit erscheint die Konstitution der kristallinischen Nitroverb. als bewiesen.

Mit Brom-p-xylol reagiert verd. HNO_3 in ähnlicher Weise. Es wurden flüssige und kristallinische Nitroverbb. erhalten. Die Arbeit wird fortgesetzt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 537—39. 13/6. Kiew. Lab. d. Polyt. Inst.) LUTZ.

J. J. Blanksma, *Substitution der Halogene bei einigen Nitrohalogenkörpern.* Behandelt man das durch Erhitzen von 3,5-Dibrom-4-aminotoluol mit H_2SO_4, $NaNO_2$ und Alkohol zu gewinnende *s-Dibromtoluol*, $C_6H_2(CH_3)^1Br_2^{3,5}$, mit HNO_3 von der D. 1,52, so erhält man neben nadelförmigen Kristallen vom F. 106—108° (vgl. NEVILE u. WINTHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 967) *3,5-Dibrom-2,4-dinitrotoluol*, $C_6H^q(CH_3)^1(NO_2)_2^{2,4}Br_2^{3,5}$, würfelartige Kristalle aus A., F. 157°, die durch Sn + HCl zu 2,4-Diaminotoluol, F. 99°, reduziert werden. — Beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 150° verwandelt sich 3,5-Dibrom-2,4-dinitrotoluol in *3,5-Diamino-2,4-dinitrotoluol*, $C_6H^q(CH_3)^1(NO_2)_2^{2,4}(NH_2)_2^{3,5}$, gelbe Kristalle, F. 199°; in derselben Weise erhält man mit Anilin *3,5-Dianilino-2,4-dinitrotoluol*, $C_6H^q(CH_3)^1(NO_2)_2^{2,4}(NHC_6H_5)_2^{3,5}$, dunkelrote Kristalle aus A., F. 162°, und mit Methylamin *3,5-Dimethylamino-2,4-dinitrotoluol*, $C_6H^q(CH_3)^1(NO_2)_2^{2,4}(NHCH_3)_2^{3,5}$, hellrote Kristalle, F. 140°, ll. in A. Durch HNO_3 von der D. 1,52 wird letztgenannter Körper übergeführt in *2,4,6-Trinitro-3,5-dimethylnitraminotoluol*, $C_6(CH_3)^1(NO_2)_3^{2,4,6}[N(NO_2)\cdot CH_3]_2^{3,5}$, farblose Kristalle, F. 199—200° unter Zers. — Die oben erwähnten Nadeln vom F. 106—108° liefern bei der Behandlung mit NH_3, Anilin und Methylamin neben neuen, noch nicht rein erhaltenen Körpern die gleichen Verbb., welche aus 3,5-Dibrom-2,4-dinitrotoluol gewonnen werden, und scheinen demnach ein schwer trennbares Gemisch von Isomeren darzustellen.

Erhitzt man s-Dibromtoluol mit HNO_3 von der D. 1,52 u. H_2SO_4, so resultiert das schon von NEVILE u. WINTHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**. 975) beschriebene *3,5-Dibrom-2,4,6-trinitrotoluol*, $C_6(CH_3)^1(NO_2)_3^{2,4,6}Br_2^{3,5}$, farblose Kristalle aus A. oder

Bzl., F. 229—230°, ll. in Bzl. — Mit Methylamin reagiert diese Verb. in alkoh. Lsg. unter B. von *2,4,6-Trinitro-3,5-dimethylaminotoluol*, $C_6(CH_3)^1(NO_2)_3^{2,4,6}(NHCH_3)_2^{3,5}$, rote Kristalle aus A., F. 156°, die durch HNO_2 von der D. 1,52 in das oben genannte 2,4,6-Trinitro-3,5-dimethylnitraminotoluol übergeführt werden. Mit alkoh. Anilin reagiert 3,5-Dibrom-2,4,6-trinitrotoluol unter B. von *2,4,6-Trinitro-3,5-dianilinotoluol*, $C_6(CH_3)^1(NO_2)_3^{2,4,6}(NHC_6H_5)_2^{3,5}$, dunkelrote Kristalle vom F. 206°; mit p-Toluidin unter B. von *2,4,6-Trinitro-3,5-di-p-toluidinotoluol*, $C_6(CH_3)^1(NO_2)_3^{2,4,6}\cdot(NH\cdot{}^1C_6H_4^4\cdot CH_3)_2^{3,5}$, dunkelrote Kristalle vom F. 185°; Verss., die Br-Atome durch OH oder OCH_3 zu ersetzen, verliefen ergebnislos. — Unterwirft man *2,4,6-Tribrom-3,5-dinitrobenzol*, $C_6H^1Br_3^{2,4,6}(NO_2)_2^{3,5}$, der Einw. von 6 Mol. alkoh. Methylamins, so entsteht *2,4,6-Trimethylamino-3,5-dinitrobenzol*, $C_6H^1(NHCH_3)_3^{2,4,6}(NO_2)_2^{3,5}$, orangerote Kristalle aus A. vom F. 220°, die durch HNO_2 von der D. 1,52 verwandelt werden in *1,3,5-Trinitro-2,4,6-trimethylnitraminobenzol*, $C_6(NO_2)_3^{1,3,5}[N(NO_2)\cdot CH_3]_3^{2,4,6}$, Kristalle aus Essigsäure, F. 200—203° unter Explosion. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 125 *bis* 130. 30/5. Amsterdam. Lab. d. Finanzministeriums.) HENLE.

D. Dobroserdow, *Über einen Fall der Einwirkung von Anilindämpfen auf eine Lösung von chlorsaurem Aluminium.* Filtrierpapier, das mit chlorsaurem Aluminium getränkt war (vgl. S. 177), nahm an der Laboratoriumsluft, welche Spuren von Anilin enthielt, eine intensiv blaue und später eine schmutziggrüne Färbung an. Der Vf. vermutet die B. von Emeraldin. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 483—85. 13/6. Kasan. Univ.-Lab.) LUTZ.

F. Bodroux, *Neue Methode zur Darstellung der Anilide.* Die Ester der einbasischen SS. reagieren auf die Organomagnesiumverbb. der primären aromatischen Amine unter B. der korrespondierenden Anilide:

$$2\,RNHMgJ + R'\cdot COOR'' = MgJOR'' + R'\cdot C(NHR)_2\cdot OMgJ,$$
$$R'\cdot C(NHR)_2\cdot OMgJ + HCl = R\cdot NH_2 + MgJCl + R'\cdot CO\cdot NH\cdot R.$$

Die Verb. RNHMgJ wird entweder durch Eintragen des Amins in die k. äth. Lsg. von Methylmagnesiumjodid oder durch Einw. äquimolekularer Mengen von CH_3J und Amin auf Mg in Ggw. von Ä. erhalten. In die Reaktionsfl. trägt man dann $^1/_2$ Mol. des betreffenden Esters ein und zers. die M. nach beendigter Rk. mit verd. HCl. Ausgeführt wurde die eingangs erwähnte Rk. einerseits mit Amylformiat, Äthylacetat, Äthylpropionat, Äthylbenzoat u. Methylsalicylat, andererseits mit Anilin, β-Naphtylamin, o- und p-Toluidin. Ausbeute an Anilid nahezu theoretisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1427—29. [6/6.*].) DÜSTERBEHN.

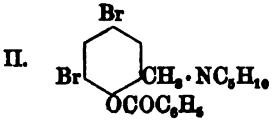
Augustus Edward Dixon, *Caproylthiocarbimid.* In Bzl. gel. *Caproylchlorid* reagiert mit fein pulverisiertem NH_4-Thiocyanat unter B. von *Caproylthiocarbimid*, $H_{11}\cdot CO\cdot NCS$, Fl., Kp_{23}. 108°, D^{15}_{15}. 1,0165. Durch sd. W. wird diese Verb. langsam zu Capronsäure und Thiocyansäure hydrolysiert; beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Pb-Salz liefert sie Metallsulfid und Thiocyanat; durch ammoniakal. $AgNO_3$ wird sie leicht entschwefelt. Mit primären und sekundären Aminen vereinigt sie sich h. zu den entsprechenden Thiocarbamiden. — *a,b-Caproylphenylthiocarbamid*, $H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$, kristallisiert aus A. in Nadeln vom F. 77—78° ohne Zers.; beim Auflösen in h. verd. kaustischem Alkali wird die Caproylgruppe entfernt und Phenylthioharnstoff gebildet. — *a,b-Caproyl-o-tolylthiocarbamid* schm. bei 97—98° und gleicht im allgemeinen der Phenylverb. In h. alkoh. Lsg. mit der berechneten Menge $AgNO_3$ behandelt, liefert es *a,b-Caproyl-o-tolylharnstoff*, F. 99 bis 100°. *a,b-Caproyl-p-tolylthiocarbamid*, F. 90—91°, gibt bei der Behandlung mit $AgNO_3$ *Caproyl-p-tolylharnstoff*, F. 131—132° (korr.). — Aus Benzylanilin u. Caproyl-

thiocarbimid wurde *n-Caproylphenylbenzylthioharnstoff*, $C_5H_{11}\cdot CO\cdot N:C(SH)\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, erhalten: Prismen aus A. vom F. 77—78°, die durch Kochen mit neutralem oder ammoniakal. $AgNO_3$ nicht angegriffen werden; beim Kochen mit kaustischem Alkali wird die Caproylgruppe entfernt, und es hinterbleibt ein durch alkal. Pb-Lsg. entschwefelbarer Rückstand.

Daſs Caproylthiocarbimid bei Einw. von W. Thiocyansäure und nicht Kohlenoxysulfid liefert, ist ein Zeichen seines Thiocyanatcharakters; sein Verbindungsvermögen mit stickstoffhaltigen Basen unter B. substituierter Thiocarbamide versetzt es andererseits in die Reihe der Isothiocyanate. Diese zweifache Reaktionsfähigkeit steht in Übereinstimmung mit der in früheren Veröffentlichungen (J. Chem. Soc. London **79**. 542; **85**. 350; C. **1901**. I. 825; **1904**. I. 935. 1406) entwickelten Anschauung, daſs in den Thiocyanaten elektronegativer Radikale eine besondere Art von Tautomerie auftritt, indem die charakteristische S-haltige Gruppe sowohl als ·SCN wie als ·NCS zu reagieren vermag. In gewissen Fällen erscheinen zudem beide Formen gleichzeitig als wirksam (Doran, Proceedings Chem. Soc. **20**. 20; C. **1904**. I. 791), und es hängt das Vorherrschen der einen oder anderen Form fast völlig von der Versuchstemperatur ab. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 128—29. 31/5. [18/5.*].) Henle.

K. Auwers, *Über Spaltung von Phenolestern durch organische Basen.* In den Acetaten des Dibrom-o-oxybenzyl- und Tibromoxy-m-xylylenbromids (Liebigs Ann. **302**. 150; C. **98**. II. 1092. — Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2991; C. **1900**. I. 35) wird durch Einw. von Piperidin nicht nur das Brom der Seitenkette gegen den Rest des Piperidins ausgetauscht, sondern auch der Rest der Essigs. abgespalten; die Abspaltung des Säurerestes findet auch dann statt, wenn man die Wirkung des Piperidins durch Verd. und Kühlung mildert. Da bei der Umsetzung derartiger Acetylverbb. mit primären Basen niemals ähnliche Beobachtungen gemacht wurden, so untersuchte Vf., ob allgemein die sekundären Basen im Gegensatze zu den primären diese Spaltung bewirken, oder ob diese Fähigkeit nur denjenigen unter ihnen zukommt, die wesentlich stärker als die verwendeten primären Basen sind. Auch die Frage, wie sich andere Säurereste gegen die Einw. dieser Basen verhalten, ist dabei geprüft worden. Wie zu erwarten war, haben die angestellten Vers. ergeben, daſs ein Gegensatz zwischen primären und sekundären Basen in dieser Beziehung nicht besteht, sondern daſs der Verlauf der Rk. lediglich von der Stärke der Basen und von der Haftenergie der verschiedenen Säurereste abhängt.

Von den untersuchten sekundären Basen: Piperidin, Diäthylamin, Piperazin, Tetrahydrochinolin und Methylanilin übt das Piperidin bei weitem die kräftigste spaltende Wirkung aus, denn es vermag selbst bei Temperaturen unter 0° das Acetyl aus dem Mol. des Dibrom-o-acetoxybenzylbromids zu verdrängen; erst wenn die Temperatur auf —12 bis —15° erniedrigt wird, bildet sich das normale Reaktionsprod., das *Acetat* I., anscheinend trikline Kristalle (aus Lg.), F. 86—87°. Das chlor- und bromwasserstoffsaure Salz dieser Verb. entstehen beim Erwärmen des Dibrom-o-oxybenzylpiperidins mit Acetylchlorid oder Acetylbromid, F. 222—223° resp. Zers. gegen 250°; aus diesen Salzen ist leicht das freie Acetat zu gewinnen. Das entsprechende *Benzoat* II., kleine Nadeln (aus absol. A.), F. 110—111°, erhält

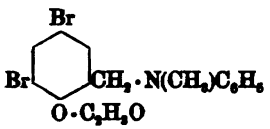


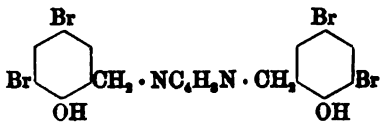
man durch Benzoylieren des freien Phenols; im Gegensatze zum Acetat läſst sich dieser Körper durch Umsetzung der Benzoylverb. des Dibrom-o-oxybenzylbromids

mit Piperidin in benzolischer Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur darstellen, während bei Abwesenheit eines Lösungsmittels und beim Erwärmen das freie *Dibrom-o-oxybenzylpiperidin*, F. 98—99°, entsteht.

Dem Piperidin am nächsten an Wirksamkeit kommt das Diäthylamin. Wendet man auf ein Mol. Dibrom-o-acetoxybenzylbromid zwei Mol. Base an, und läfst man die Rk. in einem indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmittel (Bzl.) vor sich gehen, so findet keine Abspaltung des Acetyls statt, selbst wenn die Temperatur auf etwa 40—50° steigt. Erhitzt man jedoch im Rohre auf 100°, so bildet sich das freie *Dibrom-o-oxybenzyldiäthylamin*, kleine Nadeln (aus sd. Bzl.), F. 141—142°; dasselbe geschieht, wenn man Dibrom-o-acetoxybenzylbromid in überschüssigem Diäthylamin löst und das Gemisch einige Zeit sich selbst überläfst.

Von den übrigen Basen erwiesen sich Methylanilin und Tetrahydrochinolin als unwirksam für die Spaltung. Läfst man Methylanilin selbst in sehr grofsem Überschusse und unverdünnt bei 100° auf Dibrom-o-acetoxybenzylbromid einwirken, so wird lediglich das Bromatom der Seitenkette gegen den Rest der Base ausgetauscht unter B. von *Dibrom-o-acetoxybenzylmethylanilin* (III.), Nädelchen (aus A.), F. 91°. Bei höherer Temperatur entstehen schmierige Prodd. Ebensowenig wirkt Tetrahydrochinolin spaltend, auch wenn man es in sd. Xylol auf das Acetat reagieren läfst; das dabei entstehende *Dibrom-o-acetoxybenzyltetrahydrochinolin*, Nadeln, F. 105°, erhält man durch Acetylierung des *Dibrom-o-oxybenzyltetrahydrochinolins* $C_6H_2Br_2(OH)CH_2 \cdot NC_9H_{10}$ nach der EINHORN-HOLLANDTschen Methode; das freie Phenol bildet sich sofort beim Zusammenbringen benzolischer Lsgg. beider Komponenten im berechneten Mengenverhältnis, Nadeln (aus Lg.), F. 113—114°.

III. 

IV. 

Das Piperazin dagegen spaltet in sd. Xylol den Essigsäurerest ab, während es bei mäfsigen Temperaturen ihn nicht verdrängt; es nimmt also unter den untersuchten Basen eine Mittelstellung ein. Mischt man Lsgg. von Dibrom-o-oxybenzylbromid und Piperidin, so fällt das bromwasserstoffsaure Salz des Tetrabromdioxydibenzylpiperazins aus; das freie Phenol IV., Kristalle (aus Bzl.), F. 240—242°, liefert beim Acetylieren nach EINHORN und HOLLANDT das entsprechende Acetat, seideglänzende Nadeln (aus Bzl.), F. 199—201°, während es beim Kochen mit Acetanhydrid in das Diacetat des Dibromsaligenins, F. 71°, übergeht.

Die Wirkung primärer Basen konnte am Acetat des Dibrom-o-oxybenzylbromids nicht geprüft werden, da bei der Umsetzung Wanderung des Säurerestes eintritt. (LIEBIGs Ann. **332**. 214—26. 22/4. [6/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

John Theodore Hewitt, James Kenner und **Harry Silk**, *Die Bromierung phenolartiger Verbindungen.* Bei Einw. von 1 Mol. Br auf *Phenol* wechseln Charakter und Mengenverhältnisse der Prodd. mit den Reaktionsbedingungen. In wss. Lsg. wird Phenol offenbar nicht vollständig bromiert, sondern ein Teil des Broms wird zur B. höherer Substitutionsprodukte verbraucht. Abwesenheit von W. und Ggw. einer starken Mineralsäure begünstigen die B. von p-Bromphenol; die Menge der gebildeten p-Verb. ist aber geringer, wenn zu einer Lsg. von Phenol in Eg. vor Ausführung der Bromierung Na-Acetat hinzugefügt wird, und sie ist etwas gröfser, wenn kons. H_2SO_4 zugegen ist. — Fügt man zu einer Lsg. von Phenol in kons. H_2SO_4 und Eg. mehr als 1 Mol. Br, so wird das zweite Mol. sehr langsam verbraucht, indem die H_2SO_4 eine Substitution in Orthostellung verhindert; bromiert

man aber Phenol in überschüssiger 73 %ig. H_2SO_4, so tritt das Halogen rasch in Rk., und es resultiert in fast quantitativer Ausbeute *2,4-Dibromphenol*, welchem anscheinend kein Tribromphenol beigemischt ist. — *5-Bromsalicylsäure* kann bequem durch Bromieren von Salicylsäure in H_2SO_4 + Essigsäure bereitet werden; 4-Brom-α-naphtol läfst sich indes aus α-Naphtol in gleicher Weise nicht gewinnen, da 2 Atome Br aufgenommen werden. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 125—26. 31/5. [18/5.*].) HENLE.

Frédéric Reverdin u. **Auguste Dresel**, *Dinitrophenyläther des 3-Chlor-4-aminophenols und des 4-Aminophenols.* (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **17**. 620—24. 15/6. — C. **1904**. I. 1596.) VOLLAND.

A. C. de Kock, *Bildung und Umwandlung von flüssigen Mischkristallen.* Es ist unentschieden, ob die fl. Kristalle chemisch einheitlich, aber von sehr geringem Festigkeitsgrade (LEHMANN), oder ob sie Gemische fl. Emulsionen sind (TAMMANN). Vf. untersucht zunächst Gemische von *p-Azoxyanisol* und *p-Methoxysimtsäure*, die beide fl. Kristalle bilden. Erstere Substanz wandelt sich bei 114° in fl. Kristalle um und gibt bei 135,2° eine klare Schmelze, für letztere sind die Temperaturen 170,6, bezw. 185,5°. Von den Gemischen wird das „Temperaturtrajekt" des Klarwerdens, der Anfangs- u. der Enderstarrungspunkt bestimmt. Die Temperatur-Zus.-Kurven werden besprochen. Für die Umwandlung von fl. Mischungen in fliefsende Mischkristalle erhält Vf. zwei einander naheliegende Kurven, die sich im Minimum (beinahe) berühren (Temperaturdifferenz 0,4°). Das Gebiet der fliefsenden Mischkristalle wird nach unten durch die gewöhnliche Schmelzkurve abgegrenzt, deren eutektischer Punkt, 107,6°, bei etwa 22 Molekularproz. Azoxyanisol liegt. In geschmolzenem Zustande sind beide Komponenten vollkommen mischbar. Bei dem Übergang der homogenen fl. Gemische in die trüben Gemische oder von diesen in die kristallisierten Körper treten keine Diskontinuitäten auf. Die Gemische wie die Komponenten sind also im Zustande der fliefsenden Kristalle als homogen, nicht als Emulsion aufzufassen. — Vf. untersucht ferner Gemische je einer der beiden Substanzen mit Hydrochinon, das keine fliefsenden Kristalle gibt. Fliefsende Mischkristalle bilden sich nur unterhalb eines gewissen Hydrochinongehaltes. In der Nähe der Grenzkonzentration wird ein Fall von „retrograder Erstarrung" beobachtet. Das Temperaturtrajekt, wo sich die fliefsenden Mischkristalle bilden, nimmt in beiden Fällen mit steigendem Hydrochinongehalt erheblich zu. — Möglicherweise befindet sich das Hydrochinon in den fliefsenden Mischkristallen ebenfalls im kristallinisch-fl. Zustand. Aus der Verschiebung des Umwandlungspunktes der Mischkristalle durch Hydrochinonzusatz berechnet sich die Schmelzwärme des p-Azoxyanisols zu 0,68 Kal. in Übereinstimmung mit früheren, auf ganz anderem Wege erhaltenen Daten. Die molekulare Depressionskonstante berechnet Vf. zu 4870. Für p-Methoxyzimtsäure betragen die Gröfsen 3,5 Kal. und 1205. Aus Gemischen von p-Azoxyanisol und Benzophenon folgt für die molekulare Schmelzpunktserniedrigung die Zahl 4988. Versss. mit Gemischen von *p-Azoxybenzoesäureäthylester* u. *p-Azobenzoesäureäthylester* ergaben keine einfachen Verhältnisse. — Vf. gibt eine Übersicht der Haupttypen, die man bei der Mischung fliefsender Kristalle untereinander oder mit anderen Stoffen erwarten kann, und kritisiert TAMMANNs Emulsionstheorie ausführlich; sie kann die von TAMMANN beobachteten Erscheinungen mit seinem Präparat nicht bestätigen und nimmt in TAMMANNs Präparat eine Beimischung an. Auch optisch Beobachtungen stützen die Emulsionstheorie nicht, wenn man auch das Trübsein einer homogenen fl. Phase nicht erklären kann. Eine ausführliche Diskussion des Verhaltens der Gemische bei der Abkühlung — an der Hand von Diagrammen — führt zu der Schlufsfolgerung, dafs nur die Auffassung der fliefsenden Kristalle als

besondere homogene Phase im Stande ist, die Erscheinungen befriedigend zu erklären. – Beim Auftreten der gewöhnlichen festen Kristalle aus den fließenden Mischkristallen findet man den von ROOZEBOOM vorhergesehenen Fall, daß binäre Mischkristalle bei der Abkühlung wieder zum größten Teil fl. werden, unter Abscheidung einer neuen festen Phase. (Z. f. physik. Ch. **48**. 129—76. 27/5. [Febr.] Maastricht.)
W. A. ROTH-Berlin.

J. J. **Blanksma**, *Nitrierung des s-Dinitroanisols.* Erhitzt man *s-Dinitroanisol*, $C_6H_3(OCH_3)^1(NO_2)_2^{3,5}$, mit HNO_3 von der D. 1,44 u. konz. H_2SO_4, so resultiert *2,3,5-Trinitroanisol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NO_2)_3^{2,3,5}$, hellgelbe Kristalle aus A., F. 104°. Behandelt man diese Verb. in methylalkoh. Lsg. mit 1 Mol. $NaOCH_3$, so wird eine NO_2-Gruppe durch OCH_3 ersetzt, und man erhält *Dinitrobrenzkatechindimethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)_2^{2,3}(NO_2)_2^{3,5}$, farblose Kristalle vom F. 101°, unl. in W.; daneben entsteht in geringer Menge das von GRIMAUX und LEFÈVRE (C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 727; C. **91**. I. 872) beschriebene *Dinitroguajakol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(OH)^2(NO_2)_2^{3,5}$, gelbe Nadeln aus W., F. 121°. In äthylalkoh. Lsg. mit $NaOC_2H_5$ behandelt, verwandelt sich 2,3,5-Trinitroanisol in *1-Methoxy-2-äthoxy-3,5-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(OC_2H_5)^2(NO_2)_2^{3,5}$, F. 91°. — NH_3 reagiert mit 2,3,5-Trinitroanisol in alkoh. Lsg. unter B. von *1-Methoxy-2-amino-3,5-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)_2^{3,5}$, gelbe oder rote Kristalle, F. 174°; 33%ig. Methylamin und alkoh. 2,3,5-Trinitrobenzol liefern *1-Methoxy-2-methylamino-3,5-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NHCH_3)^2(NO_2)_2^{3,5}$, rote Kristalle vom F. 168°, die auch aus Methylamin u. Dinitrobrenzkatechindimethyläther zu erhalten sind u. durch HNO_3 von der D. 1,52 in das von GRIMAUX u. LEFÈVRE (l. c.) beschriebene *2-Methoxy-4,6-dinitrophenylmethylnitramin*, $C_6H_2(OCH_3)^2(NO_2)_2^{4,6}\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$, F. 118°, übergeführt werden. — Äthylamin und 2,3,5-Trinitroanisol reagieren unter B. von *1-Methoxy-2-äthylamino-3,5-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NH\cdot C_2H_5)^2(NO_2)_2^{3,5}$, F. 123°, einer Verb., die bei der Nitrierung mit HNO_3 von der D. 1,52 *2-Methoxy-4,6-dinitrophenyläthylnitramin*, $C_6H_2(OCH_3)^2(NO_2)_2^{4,6}\cdot N(NO_2)\cdot C_2H_5$, F. 67°, ergibt. — Alkoh. Anilin verwandelt 2,3,5-Trinitroanisol in *1-Methoxy-2-anilino-3,5-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NHC_6H_5)^2(NO_2)_2^{3,5}$, hellgelbe Kristalle aus Essigsäure, F. 155°; Na_2S reagiert unter B. von *2,2'-Dimethoxy-4,4',6,6'-tetranitrodiphenylsulfid*, $C_6H_2(OCH_3)^2(NO_2)_2^{4,6}\cdot S\cdot C_6H_2(OCH_3)^2(NO_2)_2^{4,6}$, gelbe Kristalle, F. 270°, wl. in A. — Unterwirft man den Dinitrobrenzkatechindimethyläther der Einw. von HNO_3 (D. 1,44) und H_2SO_4, so resultiert *Trinitrobrenzkatechindimethyläther*, $C_6H(OCH_3)_2(NO_2)_3$, gelbe, rhombische Kristalle aus CH_3OH, F. 147°, identisch mit dem von TIEMANN und MATSMOTO (Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**. 940) beschriebenen *Trinitroveratrol*.

Erhitzt man 2,3,5-Trinitroanisol oder s-Dinitroanisol mit HNO_3 von der D. 1,52 und H_2SO_4, so entsteht *2,3,5,6-Tetranitroanisol*, $C_6H(OCH_3)^1(NO_2)_4^{2,3,5,6}$, eine Verb., die sich beim Umkristallisieren aus A. zuerst in farblosen, warzenartigen Kristallen vom F. 154° und später in hellgelben Nadeln vom F. 112° abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Bzl. wird die bei 112° schm. Modifikation in die vom F. 154° verwandelt; letztere kristallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6, welches sie bei 100° verliert. — Behandelt man 2,3,5,6-Tetranitroanisol in methylalkoh. Lsg. mit $NaOCH_3$, so erhält man den schon von LORING JACKSON (Amer. Chem. J. **13**. 180; C. **91**. I. 60) aus s-Tribromdinitrobenzol und $NaOCH_3$ dargestellten, von ihm aber irrtümlich als Dinitroresorcindimethyläther betrachteten *Dinitrophloroglucintrimethyläther*, $H(OCH_3)_3^{1,3,5}(NO_2)_2^{2,6}$, hellgelbe, am Licht sich purpurbraun färbende Kristalle, F. 165°. — Anilin reagiert mit 2,3,5,6-Tetranitroanisol unter B. von *1-Methoxy-3,5-anilino-2,6-dinitrobenzol*, $C_6H(OCH_3)^1(NHC_6H_5)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}$, gelbe oder orangerote Kristalle, F. 234°, swl. in A. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 111—18. 30/5. Amsterdam. Lab. des Finanzministeriums.) HENLE.

J. J. **Blanksma**, *Nitrierung des 1,3,6-Methoxy-(Äthoxy-)chlor- und -bromnitro-*

bensols. Behandelt man das durch Nitrierung von m-Bromnitrobenzol zu gewinnende *1-Brom-3,4-dinitrobenzol*, $C_6H_3Br^1(NO_2)_2^{3,4}$, in methylalkoh. Lsg. mit Na-Methylat, so entsteht *1-Methoxy-3-brom-6-nitrobenzol*, $C_6H_3(OCH_3)^1Br^3(NO_2)^6$, farblose Kristalle aus A., F. 90°. Erhitzt man diese Verb. nochmals mit 1 Mol. $NaOCH_3$ und CH_3OH im Rohr auf 150°, oder erhitzt man 1-Brom-3,4-dinitrobenzol mit 2 Mol. $NaOCH_3$ auf 150°, so resultiert der schon früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 21. 322; C. **1903**. I. 79) beschriebene *4-Nitroresorcindimethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4$, F. 74° (nicht 85°, wie l. c. angegeben); erhitzt man 1-Methoxy-3-brom-6-nitrobenzol mit HNO_3 von der D. 1,52, so erhält man *1-Methoxy-3-brom-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_3(OCH_3)^1Br^3(NO_2)_2^{4,6}$, farblose Plättchen aus A., F. 110°. $NaOCH_3$ verwandelt letztgenannte Verb. in *4,6-Dinitroresorcindimethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$, F. 157°; alkoh. NH_3 ergibt *1-Methoxy-3-amino-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NH_2)^3(NO_2)_2^{4,6}$, F. 156°; Methylamin liefert *1-Methoxy-3-methylamino-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NHCH_3)^3(NO_2)_2^{4,6}$, gelbe Kristalle, F. 198°; Äthylamin liefert *1-Methoxy-3-äthylamino-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NHC_2H_5)^3(NO_2)_2^{4,6}$, F. 148°; alkoh. Anilin ergibt *1-Methoxy-3-anilino-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1(NHC_6H_5)^3(NO_2)_2^{4,6}$, gelbe Kristalle, F. 168°. — Behandelt man 1-Methoxy-3-methylamino-4,6-dinitrobenzol mit HNO_3 von der D. 1,52, so bildet sich das von VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas **8**. 276; C. **89**. II. 365) beschriebene *3-Methoxy-2,4,6-trinitrophenylmethylnitramin*, $C_6H^2(OCH_3)^3(NO_2)_3^{2,4,6}\cdot N(NO_2)\cdot CH_3$, F. 98°. — Erhitzt man 1-Methoxy-3-brom-6-nitrobenzol mit HNO_3 von der D. 1,52 und H_2SO_4, so werden zwei Nitrogruppen aufgenommen, und man erhält *1-Methoxy-3-brom-2,4,6-trinitrobenzol*, $C_3H^5(OCH_3)^1Br^3(NO_2)_3^{2,4,6}$, farblose Kristalle aus A., F. 97°, die mit NH_3, Methylamin u. Anilin dieselben Körper liefern, wie sie aus 1-Methoxy-3-chlor-2,4,6-trinitrobenzol (l. c.) dargestellt wurden.

Erhitzt man *1-Methoxy-3-chlor-6-nitrobenzol*, $C_6H_3(OCH_3)^1Cl^3(NO_2)^6$ (l. c.), mit HNO_3 von der D. 1,52 ohne Zusatz von H_2SO_4, so resultiert *1-Methoxy-3-chlor-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OCH_3)^1Cl^3(NO_2)_2^{4,6}$, farblose Plättchen aus A., F. 105°. Durch $NaOCH_3$ wird auch diese Verb. in 4,6-Dinitroresorcindimethyläther verwandelt; sie reagiert ferner mit wss.-alkoh. NaOH unter B. von *4,6-Dinitroresorcinmonomethyläther*, $C_6H_3(OCH_3)^1(OH)^3(NO_2)_2^{4,6}$, F. 110° (vgl. MELDOLA, Proceedings Chem. Soc. **17**. 131; C. **1901**. II. 96.); mit alkoh. Na_2S unter Bildung von *3,3'-Dimethoxy-4,6,4',6'-tetranitrodiphenylsulfid*, $C_6H_2(OCH_3)^3(NO_2)_2^{4,6}\cdot S\cdot C_6H_2(OCH_3)^3(NO_2)_2^{4,6}$, gelbe Kristalle aus Essigsäure, F. 204°, wl. in A.; mit alkoh. Na_2S_2 unter B. von *3,3'-Dimethoxy-4,6,4',6'-tetranitrodiphenyldisulfid*, $C_6H_2(OCH_3)^3(NO_2)_2^{4,6}\cdot S\cdot S\cdot C_6H_2(OCH_3)^3(NO_2)_2^{4,6}$, F. 236° unter Schwärzung. — Unterwirft man *1-Äthoxy-3-chlor-6-nitrobenzol* der Einw. von HNO_3 von der D. 1,52, so entsteht *1-Äthoxy-3-chlor-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OC_2H_5)^1Cl^3(NO_2)_2^{4,6}$, F. 112°; diese Verb. wird durch Na-Äthylat in *4,6-Dinitroresorcindiäthyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2^{1,3}(NO_2)_2^{4,6}$, F. 133°, und durch alkoh. Anilin in *1-Äthoxy-3-anilino-4,6-dinitrobenzol*, $C_6H_2(OC_2H_5)^1(NHC_6H_5)^3(NO_2)_2^{4,6}$, gelbe Kristalle vom F. 170°, übergeführt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 119—24. 30/5. Amsterdam. Lab. des Finanzministeriums.) HENLE.

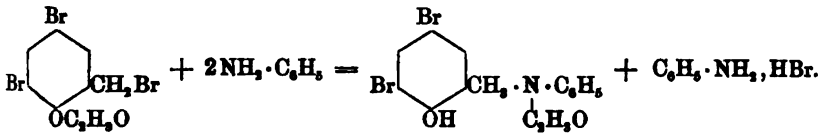
R. Pschorr u. M. Silberbach, *Über die Destillation von Guajakol mit Bleioxyd.* Da nach GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 396) bei der Dest. von Phenol mit PbO Diphenylenoxyd entsteht, erwarteten Vff., dafs *Guajakol* bei der gleichen Rk. ein Dimethoxydiphenylenoxyd liefern würde:

$$2(CH_3O)^2C_6H_4(OH)^1 + O = CH_3O\cdot C_6H_3\langle O \rangle C_6H_3\cdot OCH_3 + H_2O.$$

Als aber ein Gemisch von 20 g Guajakol u. 30 g PbO langsam erhitzt wurde, bildete sich eine breiige M., die bei 140° zum Bleisalz des Guajakols erstarrte. Bei

stärkerem Erhitzen schäumte die Schmelze auf u. färbte sich dunkel; das Destillat enthielt *Veratrol*, $C_6H_4(OCH_3)_2^{1,2}$ (60% der Theorie), und im Rückstand fand sich das Pb-Salz des *Brenzkatechins*. — Guajakolnatrium ergab bei der Dest. nur 25% der Theorie an Veratrol. Letzteres ist leicht durch sein Pikrat, $C_9H_{10}O_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. (Rote Tafeln; F. 56—57°), sowie durch Behandeln mit HNO_3 der D. 1,4 bei 0° zu charakterisieren, wobei *Mononitroveratrol*, $C_6H_3(OCH_3)_2^{1,2}(NO_2)^4$ (gelbe verfilzte Nadeln aus A.; F. 99°) entsteht. — Bei der Dest. des Bleisalzes des *Vanillinsäureäthylesters*, $C_6H_3(OCH_3)^3(OH)^4(COOC_2H_5)^1$, gingen kleine Mengen *Veratrumsäureäthylester*, $C_6H_3(OCH_3)_2^{3,4}(COOC_2H_5)$, über, und analog lieferte das Pb-Salz des *Resorcinmonomethyläthers*, $C_6H_4(OH)^1(OCH_3)^3$, allerdings mit nur sehr geringer Ausbeute, *Resorcindimethyläther*, $C_6H_4(OCH_3)_2^{1,3}$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2149—52. 11/6. [13/5.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

K. Auwers, *Über molekulare Umlagerungen acylierter Aminooxyverbindungen*. Vf. beobachtete bei Gelegenheit seiner Unterss. über Phenolbromide, daſs bei der Einw. von Basen auf Acetylverbb. vom Schema $C_6X_4(O \cdot C_2H_3O)^1CH_2Br^2$ vielfach neben dem Ersatz des Halogenatoms durch den Rest der Base ein Übertritt des Acetyls vom Sauerstoff an den Stickstoff erfolgt. So entsteht z. B. bei der Einw. von Anilin auf die Acetylverb. des Dibrom-o-oxybenzylbromids in benzolischer Lsg. bei erhöhter oder gewöhnlicher Temperatur das Dibrom-o-oxybenzylacetanilid:



Nach den bisherigen Verss. findet diese Atomwanderung bei Temperaturen unter 100° nur bei o-Oxybenzylverbb. statt, nicht bei den isomeren m- und p-Derivaten. Die Prüfung des Einflusses, den möglicherweise die Natur des wandernden Acyls oder des basischen Restes auf die Umlagerungsfähigkeit der Verbb. vom Typus $C_6X_4(OAc)^1CH \cdot NHR^2$ ausübt, hat bisher keine Anzeichen für das Bestehen eines solchen ergeben. Besonders eingehend ist vorläufig die Rolle, die der basische Rest spielt, untersucht worden. Daſs sich die Homologen und Verwandten des Anilins wie dieses selbst verhalten würden, war zu erwarten und wurde durch den Vers. bestätigt. Das Gleiche gilt in erhöhtem Maſse für die Amine der Fettreihe, da sie als stärkere Basen um so eher den Säurerest an sich reiſsen werden; aber auch schwächere Basen üben die gleiche Wirkung aus. Ob ausnahmslos auch die schwächsten basischen Reste, soweit sie überhaupt noch acylierbar sind, das Säureradikal an sich zu ketten vermögen, läſst sich noch nicht behaupten, da die Darst. von Kondensationsprodd. solcher Basen mit acylierten Pseudophenolen noch nicht gelungen ist. Die analoge Frage, ob umgekehrt ein gewisses Maſs von Acidität des Säurerestes erforderlich ist, um seine Ortsveränderung zu ermöglichen, ist noch nicht experimentell geprüft worden; da aber die Stärke des basischen Restes für den Verlauf der Rk. anscheinend ohne Bedeutung ist und da ferner festgestellt ist, daſs selbst der Rest der schwachen Kohlensäure zu wandern vermag, so läſst sich mit ziemlicher Sicherheit voraussagen, daſs die Umlagerung auch von der chemischen Natur des Säureradikals unabhängig sein wird. Daſs die Gröſse oder richtiger Schwere des Acyls jedenfalls keinen Einfluſs ausübt, ist festgestellt worden.

Die Frage, ob sterische Einflüsse die Umlagerung auch bei Derivaten des Oxybenzylamins verhindern können, ist bis jetzt vom Vf. nicht eingehend untersucht worden. Dagegen versuchte Vf. mehrfach, die primären Reaktionsprodd. in der Form $C_6X_4(OAc)CH_2 \cdot NHR$ zu fassen, indem die Umsetzung bei niederer

Temperatur (etwa 0°) durchgeführt und bei der Aufarbeitung des Reaktionsprod. nach Möglichkeit jede Temperaturerhöhung vermieden wurde. In allen Fällen wurden jedoch lediglich die Umlagerungsprodd. erhalten; die O-Ester scheinen daher, wenn sie überhaupt existenzfähig sind, sehr labil zu sein.

Bei der Analogie, die im allgemeinen zwischen den Estern von Phenolen und Alkoholen besteht, könnte man erwarten, bei den Aminoderivaten aliphatischer Ester ähnlichen Erscheinungen zu begegnen, wie bei den entsprechenden Phenolabkömmlingen. Die Verhältnisse liegen hier aber ganz anders. Läßt man z. B. auf das Benzoat des Äthylenbromhydrins Anilin einwirken, so erhält man, auch bei höherer Temperatur, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ |\\ CH_2\cdot O\cdot COC_6H_5\end{matrix} + 2NH_2\cdot C_6H_5 = \begin{matrix}CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5\\ |\\ CH_2\cdot O\cdot COC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5\cdot NH_2, HBr$$

das normale Reaktionsprod., den O-Ester des substituierten Aminoalkohols; eine Wanderung des Säurerestes findet also nicht statt. Im allgemeinen sind die O-Ester der Aminoalkohole, die allerdings meist nur in Form ihrer Salze näher untersucht worden sind, unter gewöhnlichen Verhältnissen beständig; auch durch Kochen mit verd. Säuren werden sie nicht verändert. Ob umgekehrt die unter normalen Bedingungen gleichfalls beständigen N-Ester der Aminoalkohole in O-Ester übergeführt werden können, ist noch nicht untersucht worden. Auch die Frage, ob ein Aminoalkohol zuerst am Hydroxyl oder an der Aminogruppe acyliert wird, läßt sich zur Zeit nicht beantworten.

Wie die Ester der aliphatischen Aminoalkohole verhalten sich auch die entsprechenden Abkömmlinge der aromatischen Alkohole, d. h. auch sie sind existenzfähig, mag der Säurerest am Stickstoff oder am Sauerstoff haften. Allgemein sind unter gewöhnlichen Bedingungen die O-Ester des Dibrom-o-oxybenzylanilins und ähnlicher Verbb. nicht existenzfähig, sondern sie lagern sich sofort in die isomeren N-Ester um. Vergleicht man nun die Formeln jener labilen O-Ester des o-Aminobenzylalkohols mit denen dieser unbeständigen Körper, so sieht man, daß beide die gleiche Kette von einem O-Atom, drei C-Atomen und einem N-Atom enthalten:

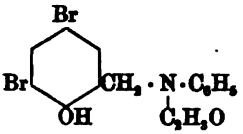
$$\text{I.}\quad -C(N=)C<_{CH_2\cdot O-} \qquad \text{II.}\quad -C(O-)C<^{CH_2\cdot N=}$$

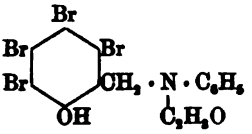
Die Entfernung des am Sauerstoff haftenden Säurerestes vom N-Atom dürfte in beiden Fällen nicht wesentlich von einander verschieden sein. Sterische Gründe liegen demnach für das ungleiche Verhalten der Derivate von I. und II. nicht vor. Um die charakteristische Verschiedenheit in der Beständigkeit von O-Estern der o-Aminophenole und o-Oxybenzylamine einerseits und der aliphatischen wie aromatischen Aminoalkohole andererseits zu erklären, bleibt somit nur die Annahme übrig, daß Säurereste an einem alkoh. O-Atom fester haften als an einem phenolischen und daher in der Regel nur im letzteren Falle der intramolekularen Anziehung des basischen Restes folgen.

Experimenteller Teil. 1. Einwirkung von Anilin auf Acetylverbindungen substituierter o-, m- und p-Oxybenzylbromide. Bearbeitet von **O. Anselmino** und **W. Richter**. Zur Umsetzung mit Anilin wurde in allen Fällen eine benzolische Lsg. von einem Molgew. des betreffenden Acetats und zwei Molgew. Anilin so lange unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht, bis die Menge des ausgeschiedenen Anilinbromhydrats nicht mehr zunahm; aus dem eingedunsteten Filtrate wurde in verschiedener Weise das Anilidoderivat isoliert. Ob bei der Rk. der Essigsäurerest gewandert war oder nicht, konnte in den meisten Fällen schon an dem Verhalten des Reaktionsprod. gegen wss. Alkali erkannt werden. Die Konstitution der erhaltenen Verb. wurde weiterhin dadurch bewiesen,

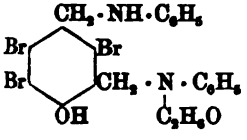
daſs man die primäre Acetylverb. durch Kochen mit Acetanhydrid in ein Diacetat verwandelte, das dann durch Digestion mit alkoh. NaOH partiell verseift wurde; dabei entsteht der N-Essigsäureester des betreffenden Oxybenzylanilins. Ergänzend wurde der Konstitutionsbeweis auch folgendermaſsen geführt: Man kondensierte das freie Pseudophenol mit Anilin und lieſs auf das Reaktionsprod. Acetanhydrid in der Kälte oder bei ganz gelinder Wärme einwirken, wobei sich wiederum der N-Ester bildet.

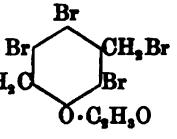
A. Orthoverbindungen. *N-Acetat des Dibrom-o-oxybensylanilins* (III). B. aus Dibrom-o-acetoxybenzylbromid und Anilin; Nädelchen (aus A.). F. 152°. Identisch mit dem Einwirkungsprod. von Acetanhydrid auf Dibrom-o-oxybenzylanilin in der Kälte, sowie mit demjenigen Acetat, das aus der zugehörigen Diacetylverb. durch Digestion mit alkoh. NaOH entsteht. — *N-Acetat des Tetrabrom-o-oxybensylanilins* (IV.). B. aus dem Acetat des Tetrabrom-o-oxybenzylbromids und Anilin; flache

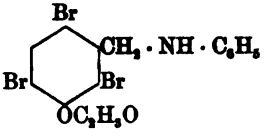
III. 

IV. 

Nädelchen (aus absol. A.) oder diamantglänzende Prismen (aus Lg. und wenig Bzl.), F. 157—158°. Kann ebenfalls durch partielle Verseifung des Diacetats oder aus freiem *Tetrabrom-o-oxybensylanilin* und Acetanhydrid in der Kälte gewonnen werden. Dieses Phenol erhält man leicht aus 1 Mol. Tetrabrom-o-oxybenzylbromid u. 2 Mol. Anilin in benzolischer Lsg.; Nädelchen (aus Bzl.), die sich bei 165° zu zers. beginnen und bei 170° vollkommen geschmolzen sind. Diacetylverb. F. 161—162°. — *N-Monoacetat des Tribromoxy-m-xylylendianilids* (V.). Bereits beschrieben (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3013; C. **1900**. I. 39). Wie jetzt feststeht, befindet sich die Acetylgruppe in der o-ständigen Seitenkette. — Auch in dem *Acetat des Tribromoxy-p-xylylenbromids* (VI.) vertauscht das Acetyl bei Einw. von Anilin seinen Platz, denn das Kondensationsprod. ist l. in wss. NaOH.

V. 

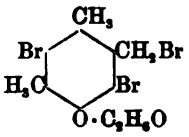
VI. 

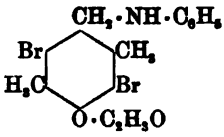
VII. 

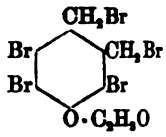
B. Metaverbindungen. *O-Acetat des Tribrom-m-oxybensylanilins* (VII.). B. aus Tribrom-m-acetoxybenzylbromid (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.); Kristalle (aus Lg.), F. 99—100°, unl. in wss. Alkali. Wird durch Digestion mit alkoh. KOH zu *Tribrom-m-oxybensylanilin* verseift, Nadeln (aus A.), F. 96°. Beim Verreiben der Base mit k. Acetanhydrid entsteht das isomere *N-Acetat*, Prismen (aus A.), F. 180°. — Auch das *Acetat des Dibrom-m-oxypseudocumylbromids* (VIII.) gibt mit Anilin ein alkaliunl. Kondensationsprod., offenbar das O-Acetat des bereits beschriebenen Dibrom-m-oxypseudocumylanilins.

C. Paraverbindungen. *O-Acetat des Dibrom-p-oxypseudocumylanilins* (IX.). B. aus der Acetylverb. des Pseudocumenoltribromids mit Anilin in benzolischer Lsg.; F. 120°, unl. in wss. Lauge. Liefert gleich dem N-Acetat vom F. 223—225° beim Kochen mit Acetanhydrid ein *Diacetat*, Nädelchen (aus h. A.), diamantglänzende, kleine Prismen (aus Lg.), F. 140°, das bei der Digestion mit alkoh. KOH das hoch schm. N-Acetat regeneriert.

Ebenfalls ein alkaliunl. Körper entsteht bei der Einw. von Anilin auf die *Acetylverbindung des Tribromoxy-o-xylylenbromids* (X.).

VIII. 

IX. 

X. 

2. Die Umsetzung von Dibrom-o-acetoxybenzylbromid mit primären Basen. Bearbeitet von **H. Ulrich.** o-Toluidin, β-Naphtylamin und Amylamin reagieren auf Dibrom-o-oxybenzylbromid im gleichen Sinne wie Anilin; die Prüfung einer Anzahl von Anilinderivaten mit negativen Substituenten ergab weiterhin, dafs die Wanderung des Essigsäurerestes in jedem Falle im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_2Br_3\langle\begin{matrix}CH_2Br\\O\cdot C_2H_3O\end{matrix} + NH_2R = C_6H_2Br_3\langle\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_2H_3O)R\\OH\end{matrix} + HBr$$

eintrat, dafs also die Umlagerung in weitem Umfange unabhängig von der Natur des basischen Restes ist.

N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-o-toluidins. B. aus 1 Mol. Dibrom-o-acetoxybenzylbromid und 2 Mol. o-Toluidin in benzolischer Lsg.; kleine Nadeln (aus A.), F. 115°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-β-naphtylamins*, kleine Nädelchen, F. 137°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzylamylamins*, seideglänzende Nadeln (aus absol. A.), F. 150°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-o-chloranilins*, glasglänzende, schräg abgestumpfte Prismen (aus h. Methylalkohol), F. 129—130°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyldichloranilins.* B. aus dem Dibromacetat und Dichloranilin in A. bei 100°; sternförmig gruppierte Nadeln (aus h. Methylalkohol), F. 141,5—143,5°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-m-nitroanilins.* B. aus dem Dibromacetat und m-Nitroanilin in A. bei 100°; gelbe, strahlenförmige Gebilde (aus Aceton u. Methylalkohol), F. 158—159°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-p-nitroanilins.* B. analog derjenigen des Isomeren; gelbliche Rhomboeder und Prismen (aus Methylalkohol), die bei 146° zu schm. beginnen. o-Nitroanilin, 2,4-Dinitroanilin u. 3-Nitro-4-toluidin lassen sich nicht mit dem Dibromacetat kondensieren. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-5-nitro-o-toluidins.* B. aus dem Dibromacetat und 5-Nitro-o-toluidin in h. A.; glänzende Nadeln und monokline Prismen (aus sd. Methylalkohol), F. 161 bis 162°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-2-nitro-p-toluidins*, gelblich gefärbte, glasglänzende, rechteckige Tafeln (aus h. Bzl. + Methylalkohol), F. 179—180,5°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-o-anisidins*, Prismen (aus h. absol. A.), F. 102—103°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-p-anisidins*, sternförmig gruppierte, weifse Nadeln (aus verd. h. Methylalkohol), F. 114—115°. — *N-Acetat der Dibrom-o-oxybenzylanthranilsäure*, monokline Prismen (aus Methylalkohol), F. 201—202°. Dieselbe Verb. entsteht, wenn man *Dibrom-o-oxybenzylanthranilsäure*, aus Dibrom-o-oxybenzylbromid und Anthranilsäure gewonnen, F. 175—178°, in Acetanhydrid unter schwachem Erwärmen löst. — *N-Acetat der Dibrom-o-oxybenzyl-m-aminobenzoesäure*, sehr kleine Würfel, F. 211—213°. Entsteht auch aus freier *Dibrom-o-oxybenzyl-m-aminobenzoesäure*, F. (unscharf) 167°, durch gelindes Erwärmen mit Acetanhydrid. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzyl-m-aminobenzoesäuremethylesters*, warzenförmig gruppierte Nadeln (aus Methylalkohol), F. 117—119°. Auch durch Behandlung des *Dibrom-o-oxybenzyl-m-aminobenzoesäuremethylesters*, durch Kombination von Dibrom-o-oxybenzylbromid und m-Aminobenzoesäuremethylester in benzolischer Lsg. erhalten, F. 120—123°, mit Acetanhydrid in der Kälte entsteht dieselbe Verb. — *N-Acetat der Dibrom-o-oxybenzyl-p-aminobenzoesäure*, durchsichtige Würfel (aus Methylalkohol), F. 221—222°. — *N-Acetat des Dibrom-o-oxybenzylpseudocumidins*, durchsichtige Nadeln und Prismen (aus Methylalkohol), F. 120—121°.

3. Wanderung von schweren Säureresten. Bearbeitet von **R. Bergs**

und F. **Winternitz.** Ersetzt man in den Estern des Dibrom-o-oxybenzylbromids mit Benzoe-, Laurin- und Palmitinsäure das Brom der Seitenkette durch den Rest des Anilins, so erfolgt ebenfalls Wanderung des Säurerestes. *Benzoat des Dibrom-o-oxybenzylbromids*, $C_6H_2Br_2(CH_2Br)OCO \cdot C_6H_5$. B. aus Dibrom-o-oxybenzylbromid beim Kochen mit Benzoylchlorid; lange, weiche Nadeln (aus absol. A.), F. 119—120°; Geht bei Einw. zweier Mol. Anilin in äth. Lsg. in das *N-Benzoat des Dibrom-o-oxybenzylanilins*, feine Schüppchen (aus verd. Aceton), F. 163°, über. — *Laurat des Dibrom-o-oxybenzylbromids*, $C_6H_2Br_2(CH_2Br)OCO \cdot C_{11}H_{23}$. B. aus äquimolekularen Mengen Laurylchlorid und Dibrom-o-oxybenzylbromid beim Erwärmen unter vermindertem Drucke; Nädelchen (aus Lg.), F. 60—61°. Wandelt sich beim Kochen mit Anilin im Verhältnis von 1 : 2 Mol. (in benzolischer Lsg.) in das *N-Laurat des Dibrom-o-oxybenzylanilins*, feine, weiße Nadeln (aus A.), F. 50—51°, um. In analoger Weise werden der *Palmitinsäureester des Dibrom-o-oxybenzylbromids*, $C_6H_2Br_2(CH_2Br)OCO \cdot C_{15}H_{31}$, warzenförmig verwachsene, weiße Nädelchen (aus Lg.), F. 75°, und das *N-Palmitat des Dibrom-o-oxybenzylbromids*, F. 56—57°, gewonnen.

Anhang. Verss. über die Reduktion der o-Nitrophenylester hochmolekularer Fettsäuren, durch welche festgestellt werden sollte, ob dabei die normalen Reduktionsprodd. oder durch Umlagerung die isomeren N-Ester des o-Aminophenols entständen, gaben keine bestimmten Anhaltspunkte für die Wanderungsfähigkeit der Säurereste.

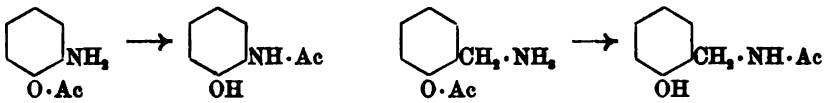
o-Nitrophenyllaurat, $C_6H_4(NO_2)OCO \cdot C_{11}H_{23}$. B. aus äquimolekularen Mengen o-Nitrophenol und Laurylchlorid in Pyridin in der Kälte oder aus den Komponenten beim Erhitzen auf etwa 100°; monokline Stäbchen (aus A.), F. 35—36°. Analog werden dargestellt das *o-Nitrophenylpalmitat*, $C_6H_4(NO_2)OCOC_{15}H_{31}$, kleine, weiße Nadeln (aus A.), F. 51—52°, und das *o-Nitrophenylstearat*, $C_6H_4(NO_2)OCOC_{17}H_{35}$, F. 60—61°. — *N-Laurat des o-Aminophenols*, $C_6H_4(OH)NH \cdot COC_{11}H_{23}$. B. aus äquimolekularen Mengen Laurylchlorid und Aminophenol in Aceton unter Kühlung; schwach rosa gefärbte Blättchen (aus A.), F. 68—69°. — *N-Palmitat des o-Aminophenols*, $C_6H_4(OH)NHCO \cdot C_{15}H_{31}$, weiße Blättchen (aus A.), F. 78—79°.

4. Versuche mit Aminoalkoholen. Bearbeitet von **E. Bergs.** Als Ausgangsmaterial für die Verss. mit rein aliphatischen Substanzen benutzten Vff. das Äthylenbromhydrin, dessen Benzoat und Acetat sie unter verschiedenen Bedingungen mit Anilin behandelten; dabei gaben die Verss. mit dem Benzoat ein unzweideutiges Resultat, denn selbst bei der verhältnismäßig hohen Temperatur von 140—150° wurde glatt das O-Benzoat des β-Oxyäthylanilins, $H_5C_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, gebildet, eine Wanderung des Säurerestes trat also nicht ein. Anders verliefen die Verss. mit dem Acetat des Äthylenbromhydrins. Es wurde nämlich nicht nur das Br-Atom gegen den Rest des Anilins ausgetauscht, sondern gleichzeitig auch das sauerstoffhaltige Radikal durch einen zweiten Rest der Base verdrängt, so daß das bereits bekannte Monoacetat des symm. Diphenyläthylendiamins, $H_5C_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)C_6H_5$, entstand.

Benzoat des Äthylenbromhydrins, $BrCH_2 \cdot CH_2OCOC_6H_5$. B. aus äquimolekularen Mengen von Äthylenbromhydrin und Benzoylchlorid bei Wasserbadwärme; wasserhelle Fl., Kp_{15}. 147—149°, Kp. 280—285° unter teilweiser Zers. Geht beim Erwärmen mit 2 Mol. Anilin auf 140—150° in das *O-Benzoat des β-Oxyäthylanilins*, $H_5C_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2O \cdot CO \cdot C_6H_5$, weiße Nädelchen (aus A.), F. 77°, über; Chlorhydrat, Nädelchen, F. 130°; Nitrosoverb., $H_5C_6 \cdot N(NO)CH_2 \cdot CH_2O \cdot COC_6H_5$, grünlich gefärbtes, beim Erwärmen sich zers. Öl. *Dibenzoat des β-Oxyäthylanilins*, $H_5C_6N(COC_6H_5)CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCO \cdot C_6H_5$. B. aus äquimolekularen Mengen des Monobenzoats und Benzoylchlorid; weiße Nadeln (aus Methylalkohol), F. 91—92°. Liefert bei partieller Verseifung mit alkoh. KOH das *N-Benzoat des β-Oxyäthylanilins*, $H_5C_6N(COC_6H_5)CH_2 \cdot CH_2OH$, weiße Nädelchen (aus A.), F. (unscharf) 142—146°. Dieses N-Benzoat läßt

sich nicht durch Erhitzen des O-Benzoats in benzolischer Lsg. auf 160—180° erhalten. — Erhitzt man das Acetat des Äthylenbromhydrins mit Anilin im molekularen Mengenverhältnisse 1 : 2 direkt miteinander auf 140—150° oder in benzolischer Lsg. 8—10 Stdn. lang, so bildet sich das *Monoacetyldiphenyläthylendiamin*, $H_5C_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3)C_6H_5$, F. 128°, das beim Kochen mit Acetanhydrid das Diacetat $H_5C_6 \cdot N(C_2H_3O)CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_3O)C_6H_5$, F. 158°, liefert. (LIEBIGs Ann. **332**. 159 213. 22/4.]6/1.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

K. Auwers, *Zur Kenntnis des o-Aminobenzylalkohols und des μ-Methylphenpentoxasols.* Wie der Vf. vor einiger Zeit (vgl. vorst. Ref.) berichtet hat, sind die O-Ester von o-Aminophenolen und o-Oxybenzylaminen im allgemeinen nicht existenzfähig, sondern lagern sich sofort nach ihrer Entstehung in die isomeren N-Ester um:



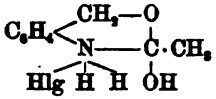
Dahingegen sind bei den Estern des o-Aminobenzylalkohols nach den in der Literatur vorliegenden Angaben analoge Umlagerungen nicht beobachtet worden. Indessen veranlafste eine Reihe auffälliger Angaben über die Eigenschaften dieser Verbb. den Vf., dieselben einem erneutem Studium zu unterwerfen. Auffallend war, dafs nach SÖDERBAUM und WIDMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1665) nicht nur das O-Acetat, sondern auch das N-Acetat, $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, so stark basische Eigenschaften haben soll, dafs es sich in sehr verd. Mineralsäuren löst, sowie dafs diese Verb. schon durch kalte konz. HCl oder durch kurzes Erwärmen mit verd. HCl zu Aminobenzylalkohol verseift werden soll; ferner soll das Diacetat $CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ bei vierstündigem Stehen in salzsaurer Lsg. in das O-Monoacetat $CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ übergehen, während im allgemeinen O-Ester leichter verseift werden als N-Ester.

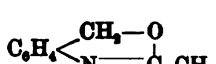
Der Vf. hat zunächst die Angabe von PAAL und BODEWIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2961) bestätigt gefunden, wonach bei der Reduktion von o-Nitrobenzylbenzoat das *O-Benzoat des o-Aminobenzylalkohols* erhalten wird. Das bisher unbekannte *N-Benzoat*, $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, wurde aus o-Aminobenzylalkohol, Benzoylchlorid und $KHCO_3$ erhalten; es bildet Nadeln vom F. 132—133°, ll. in A., Ä., Eg., Bzl., wl. in Lg., und ist von dem O-Benzoat gänzlich verschieden. Bei der Reduktion des o-Nitrobenzylbenzoats findet also keine Umlagerung statt.

Die zahlreichen Verss. des Vfs. über die Reduktion des *o-Nitrobenzylacetats* haben folgendes ergeben: Reduziert man bei niederer Temperatur und vermeidet jede längere Berührung des Reduktionsprod. mit SS. oder Alkalien, so erhält man das reine *O-Acetat des o-Aminobenzylalkohols*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Es ist ein anilinartig riechendes Öl, wl. in W., ll. in SS.; das Chlorhydrat schm. bei 115 bis 116°; das Platinsalz fällt als eigelber, kristallin. Nd.; es zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. Das Pikrat schm. bei 105°; es kristallisiert aus W. in gelben Nadeln, aus A. bei langsamem Verdunsten in dunkleren Kristallen von triklinem Habitus. In trocknem Zustande sind die mineralsauren Salze des O-Acetats beständig, während in wss. Lsg., die überschüssige S. enthält, rasch B. von Aminobenzylalkohol erfolgt. Die freie Base $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ ist wenig beständig; sie wird bei gelindem Erwärmen oder beim Aufbewahren dickflüssig und erstarrt allmählich zu einer Kristallmasse, welche das *N-Acetat* $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ darstellt. Dieses hat den F. 115—116°; es zeigte sich, dafs es allerdings in verd.

SS. l. ist, sich aber auch schon in reinem W. verhältnismäfsig leicht löst. Die molekulare Umlagerung, die bei den O-Estern der o-Aminophenole u. o-Oxybenzylamine momentan eintritt, vollzieht sich also bei dem O-Acetat des o-Aminobenzylalkohols im Laufe einer längeren Frist. Indessen kann man bei der Darst. des O-Acetats durch Reduktion von o-Nitrobenzylacetat leicht ein Gemisch von O- und N-Acetat, sowie freiem Aminobenzylalkohol erhalten, und auf ein solches Gemisch beziehen sich wahrscheinlich die von PAAL und BODEWIG herrührenden Angaben über das O-Acetat.

Das *N-Acetat*, $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, erleidet durch SS. bemerkenswerte Veränderung. Die Art derselben wurde durch zahlreiche Verss. des Vfs. in folgender Weise aufgeklärt. Leitet man in eine Lsg. des N-Acetats in trocknem Ä. unter Kühlung HCl- oder HBr-Gas, so scheiden sich Salze aus von der empirischen Zus. $C_9H_{12}O_2NCl$ (F. 120—125°), bezw. $C_9H_{12}O_2NBr$ (F. 166—167°). Diesen Salzen ist wahrscheinlich die durch Formel I. ausgedrückte Konst. zuzuschreiben. Man kann nämlich aus ihnen nicht das N-Acetat zurückgewinnen; bringt man sie mit W. in Berührung, so verlieren sie die S. nicht, sondern sie lösen sich auf, u. aus der Lsg. wird durch sofortigen Zusatz von Alkali das von GABRIEL u. POSNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 3509. 3516) beschriebene *μ-Methylphenpentoxazol* (Formel II.) gefällt.

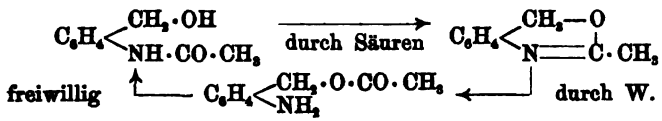
I. 

II. 

Die Abscheidung des Oxazols aus den Salzen der Formel $C_9H_{12}O_2N \cdot Hlg$ kann auch unter Ausschluſs von W. mittels Diäthylamins in Ä.-Lsg. bewirkt werden.

Wie bereits von GABRIEL und POSNER beobachtet worden ist, geht das Bromhydrat des μ-Methylenphenpentoxazols beim Stehen in wss. Lsg. unter H_2O-Aufnahme in das Bromhydrat des o-Aminobenzylacetats, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HBr$, über. Wie der Vf. gefunden hat, ist diese Aufspaltung schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten eine vollständige, bei gelindem Erwärmen eine momentane. Daher kommt es, daſs bei der folgeweisen Einw. von Halogenwasserstoff und Alkali auf das N-Acetat, wenn nicht sorgfältig für Kühlung u. Ausschluſs von W. gesorgt wird, nicht das reine μ-Methylphenpentoxazol erhalten wird, sondern entweder ein Gemisch desselben mit O-Acetat, oder auch dieses letztere in reiner Form. Die abnorm leichte Verseifbarkeit des N-Acetats, schon beim Stehen mit verd. HCl, ist nunmehr nicht mehr überraschend; denn in Wahrheit wird der durch Vermittlung der cyklischen Base entstehende O-Ester verseift. Ebenso ist jetzt das Verhalten des Diacetats gegen verd. HCl verständlich; auch in diesem Falle wird zunächst μ-Methylphenpentoxazol gebildet (unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure), und erst aus ihm entsteht durch Wasseraufnahme das O-Acetat.

Nach dem Mitgeteilten besteht folgendes System von Übergängen:



Chloroplatinat des o-Aminobenzylalkohols, $C_{14}H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$, Nadeln, zll. in W. und A. — *Chloroplatinat des μ-Methylphenpentoxazols*, $C_{18}H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$. Lachsfarben, F. 219° (Zers.). — *Pikrat des μ-Methylphenpentoxazols*, $C_{15}H_{20}O_8N_4$, F. 148 bis 149°. — *Chlorhydrat des o-Aminobenzylacetats*, $C_9H_{12}O_2NCl$, Prismen u. Nadeln, F. 116°. — *Bromhydrat des o-Aminobenzylacetats*, $C_9H_{12}O_2NBr$, Prismen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2249—67. 11/6. [19/5.] Greifswald. Chem. Inst.) PRAGER.

Efisio Mameli, *Einwirkung von Magnesiumjodmethylat auf das Piperonal.* Veranlafst durch die Mitteilung von KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3595; C. **1903**. II. 1366), beschreibt Vf. eigene, unabhängige Beobachtungen über die Rk. von CH_3MgJ auf Piperonal. Aufser den auch von KLAGES erhaltenen Verbb., dem sekundären *Methylpiperonylalkohol* u. dem entsprechenden ungesättigten KW-stoff, dem *Piperonyläthylen*, erhielt Vf. noch die von BÉHAL (Bull. Soc. Chim. Paris **25**. 275) beschriebene *Verb.*, F. 111°.

Experimenteller Teil. 100—200 g Piperonal wurden in äth. Lsg. mit äquimolekularen Mengen von CH_3MgJ in äth. Lsg. nach GRIGNARD behandelt, zu der mit viel Eis versetzten Lsg. Essigsäure nach 24 Stunden gefügt, die äth. Lsg. mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit Na_2HSO_3 behandelt, wobei die Verb., F. 111°, ausgefällt wird. Die äth. Lsg. wird alsdann nach dem Behandeln mit $NaHCO_3$, Trocknen über $CaCl_2$ und Vertreiben des Ä. unter vermindertem Druck destilliert. Dabei ging über der KW-stoff, Kp_{22}. 108—109°, der Methylpiperonylalkohol, Kp_{22}. 139—140°, Acetopiperon, Kp_{22}. 180—190°, u. als Rückstand verblieb ein anscheinend Polymeres des KW-stoffs. — *Methylpiperonylalkohol* (*3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1-äthan-1¹-ol*), $CH_2O_2C_6H_3CH(OH)CH_3$, Homologe des von FITTIG u. REMSEN (LIEBIGs Ann. **159**. 138) beschriebenen Piperonylalkohols, Kp. 268—270°, sich dabei in W. und den entsprechenden ungesättigten KW-stoff zers. Geht an der Luft, beim Erhitzen oder durch Einw. von $KMnO_4$ in das *Acetopiperon* (*3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1-äthan-1¹-on*), $CH_2O_2C_6H_3COCH_3$, aus 2 Tln. Lg. + 1 Tl. Bzn. Blättchen, F. 87°, über. *Piperonyläthylen* (*3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1-äthan*), $CH_2O_2C_6H_3CH:CH_2$, neutrales Öl, Kp. 223—225°, l. in Chlf. u. Bzn., unl. in Alkalien, mit A. u. Ä. in kleinen Mengen u. zu gleichen Teilen mischbar, mit H_2O-Dämpfen destillierbar. D^{15}. 1,158. Kondensiert, bezw. polymerisiert sich beim Erhitzen, beim Stehen und im Überschufs des Lösungsmittels. *Piperonylmonobromäthan* (*3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1¹-bromäthan*), $CH_2O_2C_6H_3CHBrCH_3$. B. Beim Durchleiten von HBr-Gas durch den in überschüssigem Ä. gel. KW-stoff. Aus 2 Tln. Bzn. + 1 Tl. Lg. weifse Prismen, F. 107°. *Piperonyldibromäthan* (*3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1¹,²-dibromäthan*), $CH_2O_2C_6H_3CHBrCH_2Br$. B. Aus dem KW-stoff mittels Bromwasser in der Kälte. Aus Bzn. weifse, nadelförmige Kristalle, F. 160°, unl. in W. *Polymeres des Piperonyläthylens*, $(CH_2O_2C_6H_3CH:CH_2)_n$. Leichtes, weifses Pulver, bei 210° sich zers.; entfärbt nicht mehr Bromwasser, noch $KMnO_4$. — *Verb.*, F. 111°, $C_{16}H_{18}O_6$, aus A. weifse Prismen, F. 111°, wl. in W. u. Ä., ll. in Bzn. u. Chlf., bis 200° beständig; reduziert nicht ammoniakalisches $AgNO_3$ und nur in sehr geringem Grade FEHLINGsche Lsg. Ob diesem Körper die von BÉHAL angenommene ätherartige Konstitution $CH_2O_2C_6H_3CH(CH_3)O(CH_3)CHC_6H_3O_2CH_2$ zukommt, sollen weitere Verss. entscheiden. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 358—74. 14/5. [Januar.] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

August Klages, *Zur Kenntnis der Styrole* (VI. Mitteil.; Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1721; C. **1904**. I. 1515). 1. Über Δ^2-Styrole. Je nach der Stellung der Doppelbindung zur Arylgruppe kann man die Styrole in Δ^1-, Δ^2-, Δ^x-Styrole einteilen; für KW-stoffe, die 2, 3 oder 4 Doppelbindungen in der Seitenkette enthalten, schlägt Vf. die Namen *Styrolene*, *Styrodiëne*, *Styrotriëne* etc. vor. Diese Gruppen lassen sich dann wieder, je nach der Stellung der Doppelbindung zum Benzolkern, in $\Delta^{1,2}$-Styrolene (z. B. Phenylallen, $C_6H_5\cdot CH:C:CH_2$), $\Delta^{1,3}$-Styrolene (Typus 1-Phenylbutadiën, $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH_2$) etc. zergliedern; KW-stoffe wie das 2-Phenylbutadiën-1,3, $CH_2:C(C_6H_5)\cdot CH:CH_2$, sind gleichzeitig Δ^1- u. Δ^2-Styrolene. — Bezüglich der *Reduzierbarkeit der Doppelbindungen* ist deren Stellung zur Arylgruppe von wesentlichem Einfluſs: Von Na + A. werden nur die der Arylgruppe benachbarten Doppelbindungen reduziert; KW-stoffe des Typus

$Ar \cdot CH : CR_2$ sind auf diesem Wege jedoch ebenfalls nicht reduzierbar. — Befindet sich von zwei Doppelbindungen die eine in Stellung Δ^1, so wird sie reduziert, vorausgesetzt, daſs sie nicht mit der zweiten konjugiert ist. — Ist letzteres der Fall, so wird, unter B. einer neuen Doppelbindung in Δ^2, Wasserstoff an den Enden des Systems addiert. — Die Doppelbindungen in dem bisher noch nicht untersuchten 2-Phenylbutadiën werden sich wahrscheinlich analog wie der Komplex $\cdot C : C \cdot C : C \cdot$ in Säuren vom Typus der Dibenzalpropionsäure verhalten; d. h es dürfte das nicht weiter reduzierbare Methoallylbenzol, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH_2$, entstehen. — Während die Δ^1-Styrole aus dem entsprechenden, jetzt nach GRIGNARDs Methode leicht darstellbaren Carbinolen bequem zugänglich sind, waren Vertreter der übrigen Kategorien von Styrolen bisher nicht bekannt. — Die Δ^2-Styrole werden durch Reduktion von $\Delta^{1,2}$- und $\Delta^{1,3}$-Styrolenen, ferner aus dem 1,3-Alkylolbenzolen durch Dehydratation und aus den Chloriden dieser Alkohole durch HCl-Abspaltung gewonnen; hierbei stellt sich die Doppelbindung in der Richtung zum Benzolkern ein. Δ^2-Styrole sd. niedriger u. haben eine geringere D. als die Δ^1-Styrole. Ihre Mol.-Refr. ist gleich der theoretischen, während man bei den Δ^1-Styrolen meist um 0,6 zu hohe Werte für diese Konstante findet. Gegen Brom und Nitrosylchlorid zeigen beide Kategorien von KW-stoffen das gleiche Verhalten; beim Erhitzen mit alkoh. KOH lagern sich die Δ^2-Derivate langsam in Δ^1-Styrole um; bei der Oxydation (am besten mit Ozon nach HARRIES) ergeben sie Aldehyde, $Ar \cdot CH_2 \cdot CHO$, bezw. Ketone, $Ar \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$; von Na + A. werden sie nicht reduziert.

I. $\Delta^{1,2}$-Styrolene. Leichter als der einfachste Repräsentant dieser Reihe, das schon erwähnte Phenylallen, über welches demnächst berichtet werden soll, ist dessen Trimethylderivat, das Dimetho-1^1,1^3-butadiën-1^1,1^3-ylbenzol erhältlich, das man durch Abspaltung von H_2O aus dem aus Mesityloxyd und Phenylmagnesiumbromid entstehenden tertiären A. bereiten kann. Der neue KW-stoff bildet ein Tetrabromid, liefert bei der Oxydation Acetophenon und bei der Reduktion ein Δ^2-Hexenylbenzol. Ein mit diesem isosemeres, durch Reduktion in sek. Hexylbenzol überführbares Δ^1-Hexenylbenzol lieſs sich aus Isobutylmagnesiumjodid und Acetophenon synthetisieren. — Im Gegensatz zum Allen, das bei der Einw. konz. H_2SO_4 durch H_2O-Aufnahme in Aceton übergeht, verhält sich das Trimethylphenylallen gegen konz. H_2SO_4 wie das Tetramethylallen. — Zur äth. $C_6H_5 \cdot MgBr$-Lsg. aus 6 g Mg und 38 g Brombenzol lieſs Vf. langsam eine verd. äth. Lsg. von 25 g *Mesityloxyd*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$, zutropfen, erwärmte nach Ablauf der Rk. 2 Stdn. und zers. mit Eis + verd. H_2SO_4. Er erhielt so 18 g *Dimetho-1^1,1^3-butadiën-1^1,1^3-ylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C : C(CH_3)_2$, als dünnfl., stark lichtbrechendes, nach Citronen riechendes Öl, das gegen $KMnO_4$ etwa 5 Sek. beständig war. Kp_{20}. 107—108°; Kp_{751}. 218—220° unter starker Zers.; $D^{19,5}_4$. 0,9277; n_D^{20} = 1,5236; Mol.-Refr. 54,16 (berechn. 53,26). Bei der Oxydation von 5 g KW-stoff mit $KMnO_4$ in verd. H_2SO_4 entstanden $1^1/_2$ g *Acetophenon*, das sich auch bei der Einw. von CrO_3 in guter Ausbeute bildete. — Zur Identifizierung von Acetophenon empfiehlt Vf. das *Semicarbazon*, das, aus A. oder Holzgeist umkristallisiert, bei 201° (nach BORSCHE [Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4297; C. **1902**. I. 304] bei 198—199°) schm. und durch Erhitzen, selbst in kleiner Menge, leicht in das gut kristallisierende, gelbe Bismethylazimethylen vom F. 121° überführbar ist. — In Eiswasser nimmt Trimethylphenylallen 4 Atome Brom unter B. eines zähfl. öligen *Tetrabromids*, $C_6H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CBr_2 \cdot CBr(CH_3)_2$, auf. — Die Reduktion des KW-stoffs mit Na + A. ergab *Dimetho-1^1,1^3-buten-1^3-ylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : C(CH_3)_2$; nach Geraniumöl riechende Fl.; Kp_{19}. 98—100°; Kp_{755}. 210—211°; D^{20}_4. 0,8931; n_D^{20} = 1,5162; Mol.-Ref. 54,1; addiert Br_2 und ist gegen $KMnO_4$ 5 Sek. beständig; l. sich in konz. H_2SO_4 wahrscheinlich unter B. einer der Ätherschwefelsäure analogen Substanz; das *Nitrosylchlorid* schm.

bei 140°; das *Dibromid*, $C_{12}H_{16}Br_2$, ist ölig. — Aus Acetophenon u. Isobutylmagnesiumjodid entsteht ein wenig konstant sd. Öl, das neben unverändertem Keton *Dimetho-1¹,1³-butylol-1³-benzol*, $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ und das Styrol $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH(CH_3)_2$ enthält. Da der tertiäre A. (etwas zähfl. Öl; Kp_{12}. 110—112°) hieraus durch Fraktionieren nur schwer rein zu erhalten ist, wurde die äth. Lsg. des Rohprod. mit HCl-Gas behandelt, wobei das Acetophenon unverändert blieb, während das Carbinol u. Styrol in das Chlorid $C_6H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, übergingen, aus welchem durch 6-stdg. Kochen mit 5 Tln. Pyridin *Dimetho-1¹,1³-buten-1¹-ylbenzol*, $C_{12}H_{16}$, entstand. Ausbeute: 15 g aus 50 g Acetophenon. Öl; Kp_{20}. 99 bis 101°; Kp_{764}. 207°; D^{15}_4. 0,8948; n_D^{15} = 1,516; Mol.-Refr. 54,01. — Durch Reduktion mit Na + A. wurde dieses Styrol zum *sek. Hexylbenzol* (*Dimetho-1¹,1³-butylbenzol*), $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, reduziert, das sich durch 2-stdg. Schütteln mit $KMnO_4$ reinigen liefs. Ausbeute 18 g aus 23 g Styrol. Dünnfl., nach Möhren riechendes Öl; Kp_9. 77°; Kp_{13}. 84°; Kp_{760}. 197°; D^{15}_4. 0,8634; n_D^{15} = 1,4876; Mol.-Refr. 53,99. — Wird von schwach rauch. H_2SO_4 in eine *Sulfosäure* übergeführt, deren Salze gut kristallisieren. — Na-Salz. Schuppen mit $1^1/_2 H_2O$ aus A.; ll. in W.; wl. in k. A. — Mg-Salz, $(C_{12}H_{17}O_3S)_2Mg + 3H_2O$. Wl. Blätter aus A. — Ba-Salz, $(C_{12}H_{17}O_3S)_2Ba + H_2O$. In h. W. ll. Blätter. — Cu-Salz, $(C_{12}H_{17}O_3S)_2Cu + 3H_2O$. Türkisblaue Schüppchen.

II. $\Delta^{1,3}$-Styrolene. Das *1-Phenylbutadiën-1,3*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$ (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2649; C. **1902**. I. 587; v. D. HEIDE, S. 104) läfst sich direkt aus Zimtaldehyd + einem grofsen Überschufs an $CH_3 \cdot MgJ$ u. Zerlegen des Prod. nach kurzem Stehen mit Eiswasser, verd. H_2SO_4 u. SO_2 gewinnen. Ausbeute: 12—15 g KW-stoff aus 30 g Aldehyd. Blätter; F. —3,5°; Kp_{11}. 86° (F. i. D.); D^{16}_4. 0,99202; n_D^{16} = 1,6140; Mol.-Refr. 45,67; sll. in A., Ä., Bzl.; geht langsam in ein Polymeres über, das in Bzl. l., in A. und Ä. aber unl. ist; wird von Na + sd. A. zu *1-Phenylbuten-(2)*(*Δ^3-Butenylbenzol*), $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, reduziert. Dünnfl., schwach nach Pinen riechendes Öl; Kp_{16}. 76°; Kp_{755}. 176°; D^{15}_4. 0,8857; n_D^{15} = 1,5109; Mol.-Refr. 44,58; bei der Oxydation mit Ozon entsteht nach HARRIES *Phenylacetaldehyd*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO$, während $KMnO_4$ Benzoesäure und ein terpineolartig riechendes Öl ergibt. — *Dibromid*, $C_{10}H_{12}Br_2$. Öl. — Durch Erhitzen mit alkoh. KOH auf 160—180° geht das Δ^3-Styrol in das isomere Δ^1-Phenylbuten über, das auch auf folgendem Wege zu erhalten war: Benzaldehyd und *n*-Propylmagnesiumjodid lassen sich zum *n-Propylphenylcarbinol* (*1¹-Butylolbenzol*), $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$, kondensieren etwas dickfl. Öl; Kp_{15}. 110°; D^{18}_4. 1,0212. — Das *Chlorid* dieses Carbinols, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot C_3H_7$ (Öl; Kp_{20}. 94° unter Zers.) liefert dann mit Pyridin bei 125° ebenfalls das *1-Phenylbuten-(1)*(*Δ^1-Butenylbenzol*), $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Scharf riechendes Öl; Kp_{15}. 89—90°; Kp_{710}. 189°; D^{16}_4. 0,9124; n_D^{16} = 1,5414; Mol.-Refr. 45,3. — Dieser KW-stoff besitzt mithin gröfsere D., sowie höheren Kp. und gröfseres n_D als das isomere Δ^3-Styrol. — Na + A. reduzieren ihn zu *n-Butylbenzol*, $C_6H_5 \cdot C_4H_9$; Kp_{760}. 180°; $D^{18,5}_4$. 0,875; $n_D^{18,5}$ = 1,494; Mol.-Refr. 44,91. — Auf dem gleichen Wege wurden noch die folgenden Δ^2-Styrole aus den entsprechenden $\Delta^{1,3}$-Styrolenen gewonnen: *1-Phenylpenten-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$, Kp_{760}. 201°; D^{27}_4. 0,8829; n_D = 1,5034. — *1-Phenylhexen-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp_{16}. 108°; D^{16}_4. 0,8889; n_D = 1,5058. — *1-Phenyl-3-methylhexen-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp_{16}. 116°; D^{18}_4. 0,9266; n_D = 1,5211. — Näheres über diese KW-stoffe soll erst später mitgeteilt werden.

III. Direkte Synthese von Δ^2-Styrolen. Da sich bei der Abspaltung von W. aus den Carbinolen, bezw. von HCl aus den Carbinolchloriden die Doppelbindungen in der Richtung zum Benzolkern einstellen, waren für die Gewinnung der Δ^2-Styrole 1²-Alkylolbenzole als Ausgangsmaterial herzustellen. — Durch Verseifen von Benzylacetessigester mit alkoh. Kali gewonnenes und über die Bisulfitverb. ge-

reinigtes *Benzylaceton*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, zeigt folgende Konstanten: Kp_{18}. 115°; Kp_{760}. 235°; $D^{21,7}_4$. 0,9849; $n_D^{21,7}$ = 1,511. — *Semicarbason*, $C_{11}H_{15}ON_3$. Blättchen aus A.; F. 142°. — Von Na + A. wird das Keton zum *1³-Butylolbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, reduziert. Öl; Kp. 236—238°; $D^{16,5}_4$. 0,9899; $n_D^{16,5}$ = 1,517. — *Phenylurethan*, $C_{17}H_{19}O_2N$. Nadeln aus A.; F. 113°. — Das Carbinol ist vielleicht identisch mit dem von HARRIES und DE OSA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2999; C. **1903**. II. 940) bei der Reduktion des Benzalacetoxims als Nebenprod. erhaltenen Öl; sein Chlorid liefert mit Pyridin das schon weiter oben beschriebene *Δ¹-Butenylbenzol*. — *Metho-(1³)-butylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$, wurde aus CH_3MgJ und Benzylaceton bereitet. Viskoses, terpineolartig riechendes Öl; Kp_{12}. 121°. — *Phenylurethan*, $C_{18}H_{21}O_2N$. Derbe Nadeln aus A.; F. 143—144°. — Das aus dem Chlorid des Carbinols mittels Pyridin erhaltene *1-Phenyl-3-methylbuten-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$, vom Kp_{15}. 92° u. Kp_{760}. 205° ($D^{18,3}_4$. 0,891; $n_D^{18,3}$ = 1,5125) erwies sich als identisch mit dem von KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2509; C. **1902**. II. 588) durch Reduktion des 1-Phenyl-3-methylbutadiëns-(1,3) gewonnenen *Amenylbenzol*; hierdurch ist die Konstitution dieses KW-stoffs festgestellt. — Beide Prodd. lieferten ein bei 66° schm. *Dibromid* und ein *Nitrosylchlorid*, $C_{11}H_{14}ONCl$. Blättchen aus Chlf. oder Bzl.; F. 146—147°; wl. in A., Ä. — Bei der Einw. von Ozon entstanden *Phenylacetaldehyd* und *Aceton*. — Durch längeres Erhitzen mit alkoh. KOH auf 180° erfolgte Umlagerung zu *1-Phenyl-3-methylbuten-(1)*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)_2$. Dieses *Δ¹*-Styrol entsteht in geringer Menge, neben Phenylisobutylcarbinol, auch bei der Einw. von Isobutylmagnesiumjodid auf Benzaldehyd. Leichter ist es aus *Isovalerylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (CLAUS, J. f. pr. Chem. [2] **46**. 489) zu erhalten. Von Na + A. wird dieses Keton zum *Phenylisobutylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, reduziert. Dickfl. Öl; Kp_{21}. 126°; D^{17}_4. 0,9567. — Aus dem Chlorid dieses Alkohols entsteht dann mit Pyridin bei 125° das erwartete 1-Phenyl-3-methylbuten. Dünnfl., schwach nach Citronen riechendes Öl; Kp_{26}. 102 bis 103°; Kp_{757}. 207°; $D^{14,6}_4$. 0,8903; $n_D^{14,6}$ = 1,5248; Mol.-Refr. 50,24. — *Dibromid*, $C_{11}H_{14}Br_2$. F. 128°. — Der KW-stoff ist mithin identisch mit dem von SCHRAMM (LIEBIGs Ann. **218**. 393) beschriebenen Isoamenylbenzol, während KUNCKELL und STAHEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1088; C. **1904**. I. 1260) an einem von ihnen aus *α*-Chlor-*β*-bromisoamenylbenzol erhaltenen Präparat den Kp. 201° beobachteten. — Die Reduktion mit Na + A. ergab *Isoamylbenzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$; Kp_{757}. 198—199° (F. i. D.); $D^{15,6}_4$. 0,8627; $n_D^{15,6}$ = 1,4867; Mol.-Refr. 49,31. — *Metho-(1³)-pentylol-(1³)-benzol*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_2H_5$, aus C_2H_5MgJ u. Benzylaceton. Viskoses Öl; Kp_{12}. 129—130°; $D^{15,5}_4$. 0,9690. — *Phenylurethan*, $C_{19}H_{23}O_2N$. F. 94 bis 95°. — *1-Phenyl-3-methylpenten-(2)*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_2H_5$, aus dem Chlorid des Carbinols und Pyridin bei 125°. Dünnfl. Öl; Kp_{15}. 103—104°; Kp_{749}. 226° (F. i. D.); D^{18}_4. 0,9004; n_D^{18} = 1,5100; Mol.-Refr. 53,25; wird von Na + A. nicht reduziert. — *Nitrosylchlorid*, $C_{12}H_{16}ONCl$. Lichtbrechende Nadeln aus A.; F. 140 bis 141° unter Zers.; wl. in A., Ä., Lg., leichter in Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2301—17. 11/6. [22/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) STELZNER.

C. N. Riiber, *Über die Konstitution des Bisdiphenylbutadiëns*. Das *1-Phenylbutadiën-(1,3)*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$, polymerisiert sich nach LIEBERMANN und RIIBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2697; C. **1902**. II. 588) zu einem gegen $KMnO_4$ und Brom ungesättigten KW-stoff $C_{20}H_{20}$, dem sog. *Bisdiphenylbutadiën*. DOEBNER und STAUDINGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4326; C. **1904**. I. 452), welche die gleiche Verb. durch trockene Dest. von Allocinnamylidenessigsäure mit Chinolin gewannen, hielten die Formel I. für wahrscheinlich; diese kann jedoch nicht richtig sein, da die Oxydation keine symm. Diphenylbernsteinsäure ergibt, sondern Benzoesäure und eine dreibasische S. $C_{13}H_{12}O_6$, welche 1-Phenyltetramethylen-2,3,4-tri-

carbonsäure (II.) zu sein scheint. — Wie Vf. noch näher begründet, dürfte sich

I. $C_6H_5 \cdot CH—CH=C \cdot CH_3$ / $C_6H_5 \cdot CH—CH=C \cdot CH_3$ II. $C_6H_5 \cdot CH—CH \cdot COOH$ / $HOOC \cdot CH—CH \cdot COOH$

die Polymerisation des Phenylbutadiëns nach folgendem Schema vollziehen, u. dem KW-stoff $C_{20}H_{20}$ mithin die Formel III. eigen sein:

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$ / $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : \overset{+}{C}H_2$ $\rightarrow$ $C_6H_5 \cdot CH—CH \cdot CH : CH_2$ / $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \overset{|}{C}H—CH_2$ $\rightarrow$

III. $C_6H_5 \cdot CH—CH—CH_2$ / $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH—CH—CH_2$.

Behufs *Darst. von Cinnamylidenmalonsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(COOH)_2$, überläfst man am besten gleiche Gewichtsmengen Zimtaldehyd, Malonsäure und Chinolin 14 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst, l. dann die fest gewordene M. in Soda, äthert das Chinolin aus und fällt die wss. Lsg. mit verd. H_2SO_4. — Zur Umwandlung in *1-Phenylbutadiën-(1,3)*, destilliert man 100 g dieser S. mit 60 g Chinolin möglichst rasch, nimmt das Kondensat in Ä. auf und entfernt das Chinolin mit HCl, sowie gleichzeitig entstandene *Cinnamylidenessigsäure*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ (16 g) mit Soda. Durch Ä. lassen sich alsdann ca. 40 g eines Gemisches von KW-stoffen extrahieren. Dasselbe liefert beim Fraktionieren im Vakuum, neben viel Bisphenylbutadiën, 25 g reines Phenylbutadiën, ferner in kleiner Menge zwei Substanzen vom Kp_9. ca. 60°, bezw. ca. 150°, sowie zwei indifferente Stoffe vom F. 65°, bezw. 122°. — Die Polymerisation zum *„Bisdiphenylbutadiën“* (III.) erreicht man am einfachsten durch Erhitzen des monomolekularen KW-stoffs im H-Strom auf 150—155° und Fraktionieren im Vakuum, wobei nur wenig Harz hinterbleibt. — Die Oxydation des in Aceton gel. KW-stoffs $C_{20}H_{20}$ mit $KMnO_4$ bei 20—25° lieferte *Benzoesäure* u. *1-Phenyltetramethylen-2,3,4-tricarbonsäure* (II.), die über das Ag-Salz und den Methylester rein erhalten wurde. Nadeln aus verdunstendem Ä.; F. 184° unter Aufschäumen; wl., aufser in Aceton; das Ag-Salz, $C_{13}H_9O_6Ag_3$ und das Pb-Salz sind flockige Ndd.; das Ca-Salz ist in W. und Essigsäure l., in A. unl.; $FeCl_3$ gibt einen hellbraunen Nd.; beim Dest. unter 0,3 mm Druck geht die S. in ein gelatinöses, in Ä. ll. Anhydrid über. — Von Brom nimmt das Bisdiphenylbutadiën in CS_2 2 Atome additionell u. 1 Atom unter Substitution auf. Die so entstehende *Verb.* $C_{20}H_{19}Br_5$ kristallisiert aus Bzl. in Nadeln, die rasch erhitzt bei 223° unter Zers. schm.; l. in Bzl., Chlf., sonst wl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2272—76. 11/6. [30/5.] Christiania. Chem. Univ.-Lab.)

STELZNER.

C. M. Riiber u. J. Schetelig, *Verbrennungswärme einiger durch Lichtwirkung gebildeter polymerer und isomerer Verbindungen.* Die gelbe *Cinnamylidenmalonsäure* polymerisiert sich beim Belichten zu weifser *Diphenyltetramethylenbismethylenmalonsäure. Zimtsäure* geht beim Belichten in *α-Truxillsäure* über. Die durch das Licht hervorgerufene Umwandlung ist von keiner Energieänderung begleitet, da die Verbrennungswärme ungeändert bleibt: für 1 g der gelben S. 6,056 Kal., für 1 g der weifsen 6,055 Kal., für Zimtsäure 7,047 Kal., für 1 g *α*-Truxillsäure 7,039 Kal. Nach BAEYERs Spannungstheorie sollte der Übergang zweier Äthylenbindungen in einen Tetramethylenring von einer bedeutenden Verringerung der Spannung, also einem Energieverluste begleitet sein. Die Vff. verbrennen fl. *Akrylsäure* und finden pro Gramm der fl. S. 4,571 Kal., sie berechnen für 1 g feste 4,534 Kal., während STOHMANN für die entsprechende gesättigte S. vom doppelten Mol.-Gew. die *Tetramethylendicarbonsäure* 4,462 Kal. gefunden hat. Hier ist der Energieinhalt also etwas verschieden. Nach LIEBERMANN geht *Allocinnamylidenessigsäure* beim Belichten in die gewöhnliche *Cinnamylidenessigsäure* über; die Isomerie entspricht hier

der zwischen Malein- und Fumarsäure. Dementsprechend sind auch ihre Verbrennungswärmen deutlich verschieden: für 1 g der Allosäure 7,586 Kal., für 1 g der belichteten S. 7,535 Kal. Die Differenz ist von derselben Größenordnung wie bei Malein- u. Fumarsäure, Zimt- und Allozimtsäure. Die Vff. berechnen die molekularen Bildungswärmen der untersuchten 7 Säuren. Folgen Bemerkungen über die Darst. der Säuren.

Die wasserfreie *Akrylsäure* wird durch trockne Dest. von äquivalenten Mengen β-Chlorproponsäure und akrylsaurem Na erhalten, F. 13°. (Z. f. physik. Ch. **43**. 345—52. 7/6. 1904. [23/1. 1903.] Christiania. Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Paul Sabatier u. Alph. Mailhe, *Synthese einer Reihe sich vom Cyklohexanol ableitender tertiärer Alkohole.* Dargestellt wurden folgende Alkohole, u. zwar durch Einw. von Cyklohexanon auf die Organomagnesiumverbb. u. Zers. des Reaktionsprod. durch Eisw.: *Methylcyklohexanol*, $C_5H_{10}C(OH)\cdot CH_3$, F. 12°, Kp_{20}. 68°, Kp_{760}. 155°, D^0_0. 0,953, Geruch intensiv kampferartig. — *Äthylcyklohexanol*, $C_5H_{10}C(OH)\cdot C_2H_5$, Prismen, F. 33°, Kp_{20}. 76°, Kp_{760}. 166° unter geringer Zers., Geruch intensiv kampferartig. — *Propylcyklohexanol*, $C_5H_{10}C(OH)\cdot C_3H_7$, zähflüssige Fl. von kampferartigem Geruch, erstarrt bei —50° noch nicht, Kp_{20}. 85°, Kp_{760}. 180° unter ziemlicher Zers., D^0_0. 0,945, Ausbeute schlecht. — *Isobutylcyklohexanol*, $C_5H_{10}C(OH)\cdot C_4H_9$, Kp_{20}. 102°, Ausbeute noch schlechter; als Nebenprodd. entstanden Glykohexanol u. Isobutylen. — *Isoamylcyklohexanol*, $C_5H_{10}C(OH)\cdot C_5H_{11}$, zähflüssige Fl. von kampferartigem und nicht unangenehmem, laubartigem Geruch, Kp_{20}. 115°, D^0_0. 0,917, Ausbeute besser. — *Phenylcyklohexanol*, $C_5H_{10}C(OH)\cdot C_6H_5$, große Prismen, F. 61°, Kp_{20}. 153° unter geringer Zers., Geruch ziemlich angenehm aromatisch, Ausbeute nahezu theoretisch. — *p-Kresylcyklohexanol*, $C_5H_{10}C(OH)\cdot C_7H_7$, Fl. von aromatischem Geruch, Kp_{20}. 151°, D^0_0. 0,995, erstarrt in einer Kältemischung, F. nahe bei 0°, Ausbeute gut. — *Benzylcyklohexanol*, $C_5H_{10}C(OH)\cdot C_7H_7$, farblose Kristalle, F. 33°, Kp_{20}. 160°, Ausbeute ziemlich gut; als Nebenprod. entsteht Dibenzyl, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, F. 51°. — *Cyklohexylcyklohexanol*, $C_5H_{10}C(OH)\cdot C_6H_{11}$, aus Cyklohexylmagnesiumchlorid und Cyklohexanon, weiße Blättchen, F. 51°, Kp_{20}. 148° unter ziemlich starker Zers., Ausbeute mäßig; als Nebenprod. entsteht Cyklohexen vom Kp. 83°.

Diese Alkohole sind unl. in W., ll. in A. und Ä. und gehen leicht, z. B. durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 160°, unter Wasserabspaltung in die korrespondierenden Äthylen-KW-stoffe über. Bewegliche Fll. von aromatischem, nicht kampferartigem Geruch, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. *KW-stoff aus Methylcyklohexanol*, Kp_{760}. 108°, D^0_0. 0,827. — *KW-stoff aus Äthylcyklohexanol*, Kp_{760}. 134°. — *KW-stoff aus Propylcyklohexanol*, Kp_{760}. 154°. — *KW-stoff aus Isoamylcyklohexanol*, Kp_{760}. 194°, D^0_0. 0,856. — *KW-stoff aus Phenylcyklohexanol*, Kp_{20}. 133°, D^0_0. 1,004. — *KW-stoff aus p-Kresylcyklohexanol*, Kp_{20}. 142°, D^0_0. 0,981. — *KW-stoff aus Benzylcyklohexanol*, Kp_{20}. 138°, D^0_0. 0,963. — *KW-stoff aus Cyklohexylcyklohexanol*, Kp_{20}. 124°, D^0_0. 0,923.

Die Neigung zur B. von Äthylen-KW-stoffen tritt auch bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. Phenylisocyanat hervor; es gelang nur bei den beiden ersten Gliedern der Alkoholreihe, ein Acetylderivat, bezw. Phenylurethan darzustellen, bei allen übrigen Alkoholen erfolgte B. des entsprechenden Äthylen-KW-stoffs. — *Methylcyklohexanolacetat* u. *Äthylcyklohexanolacetat*, Fll. vom Geruch nach gebratenen Äpfeln, Kp_{760}. 176°, bezw. 190°. — *Phenylurethan des Methylcyklohexanols*, Nadeln, F. 105°; *Phenylurethan des Äthylcyklohexanols*, Nadeln, F. 83°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1321—24. [31/5.*].) DÜSTERBEHN.

G. Stadnikow, *Über cyklische Verbindungen.* Der Vf. berichtet über die Fortsetzung einer früheren Arbeit (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 389; C. **1903**. II.

289). Beim Erhitzen des Heptanaphtylenoxyds mit W. erhält man das *β-γ-Methylcyklohexanglykol*, $CH_3 \cdot CH<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH_2 \text{—} CH(OH)\end{matrix}>CH(OH)$; sirupöse Fl. vom Kp_{16}. 134°. Das *Diacetylderivat* desselben, $C_7H_{12}(CH_2COO)_2$, kann durch Erhitzen des Heptanaphtylenoxyds mit Essigsäureanhhdrid dargestellt werden; farblose Fl. mit angenehmem Fruchtgeruch vom Kp_{40}. 157—158°. — Das *Heptanaphtylenbromid*, $C_7H_{12}Br_2$, wird aus Heptanaphtylen und Brom in Eg. dargestellt; Kp_{40}. 130°; nach Kampfer riechende farblose Fl.; D^{15}_{15}. 1,560; D^{20}_{15}. 1,648; $[\alpha]_D{}^{20}_{15} = +18° 48' 36''$. — Das durch Oxydation des Chlorhydrins, $C_7H_{12}Cl(OH)$, mit Chromsäuremischung gewonnene Chloroketon hat einen Kp_{40}. 110—111° (nicht 114°, wie früher angegeben), D^{15}_{15}. 1,106. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 485—89. 13/6. Moskau. Univ.-Lab. Abt. MARKOWNIKOFF.) LUTZ.

William Augustus Tilden, *Die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Pinen.* Während bei Verwendung von gewöhnlichem d-Pinen die Ausbeute an *Pinennitrosochlorid*, $(C_{10}H_{16}NOCl)_2$, nur 32% des Pinens betrug u. bei Verwendung des noch höher drehenden Pinens aus französischem Terpentinöl die Ausbeute noch schlechter ist, kann man bei Anwendung eines inaktiven Gemisches gleicher Mengen von d- u. l-Pinen eine Ausbeute von 55% erzielen. Der F. des reinen Pinennitrosochlorids liegt nicht bei 103°, wie früher angegeben, sondern bei ca. 115°. — Verss., Pinylamin in zwei optisch aktive Basen zu zerlegen, erwiesen sich als ergebnislos. — Für die Regenerierung von Pinen aus dem Nitrosochlorid ist Methylanilin zu empfehlen; es wirkt nicht so heftig ein wie Anilin, und die Ausbeute ist besser. — Bei der Umwandlung des Nitrosochlorids in das Nitrosocyanid (TILDEN u. BURROWS, Proceedings Chem. Soc. **18**. 161; C. **1902**. II. 363) oder in das Piperidylnitrolamin wird die Verb. monomolekular in demselben Augenblick, in welchem die Nitrosogruppe die Isonitroso- oder Oximstruktur annimmt. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 122—23. 31/5. [18/5.*].) HENLE.

J. W. Brühl, *Untersuchungen in der Kampfergruppe.* (I. Mitteilung.) Der Vf. weist darauf hin, daſs die „sehr merkwürdigen" chemischen und physiologischen Eigenschaften des Kampfers u. seiner einfachsten Derivate „noch immer nur recht lückenhaft" bekannt sind, und daſs ihr Zusammenhang mit dem eigenartigen Bau des Kampfermoleküls noch durchaus der näheren Erforschung bedarf. — In der vorliegenden Abhandlung, die als theoretische Einleitung zu den beiden nachstehend referierten dient, werden speziell die Synthese und die Ortsbest. der Halogenderivate behandelt. — Läſst man in eine alkal. Lsg. von *Oxymethylenkampfer* (I.) Brom eintropfen, so entsteht nach CLAISEN (LIEBIGs Ann. **281**. 345), unter Oxydation der CH·OH-Gruppe zu Ameisensäure, *o-Bromkampfer* (II.), dagegen bleibt beim Arbeiten in indifferenten Medien, z. B. CCl_4, der Oxymethylenrest haften, und es bildet sich (vgl. BRÜHL, ASCHAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2398) *Bromkampferaldehyd*, bezw. *Bromformylkampfer* (III.). — Abweichend hiervon fällt

I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot OH\\ |\\ CO\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot Br\\ |\\ CO\end{matrix}$ III. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr\cdot CHO\\ |\\ CO\end{matrix}$ IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CJ_2\\ |\\ CO\end{matrix}$

Jod aus einer methylalkoh.-alkal. Oxymethylenkampferlsg. den *o,o-Dijodkampfer* (IV.). Fügt man Jod zu einer genau neutralisierten Lsg. des Ausgangsmaterials, so läſst sich das Zwischenprod. der Rk., der *Jodformylkampfer*, fassen. — Die beiden Jodverbb. sind sehr reaktionsfähig. In ersterer ist die Formylgruppe nicht nur durch Jod, sondern auch durch H ersetzbar; der so entstehende *o-Jodkampfer* ist auch durch partielle Reduktion der Dijodverb., ferner durch successive Einw. von Mg und Jod auf o-Bromkampfer, sowie durch Einw. von Na-Amid, bezw. Na und Jod

auf Kampfer erhältlich. — Bei der Einw. von Na auf Kampfer entweicht bekanntlich kein H, sondern das Gas wird gleichzeitig addiert unter B. von Na-Borneolat; letzteres liefert mit Jod das sehr zersetzliche *Bornylhypojodit*, $C_{10}H_{17}OJ$. — Versa., aus dem Jodformylkampfer den wirklichen Kampferaldehyd zu gewinnen, führten stets zur tautomeren Enolform, dem Oxymethylenkampfer. Die Herausnahme des Jods ist leicht durch successive Einw. von Mg und H_2O, am besten bei Ggw. von CO_2 oder Essigester, die als „katalytische Kuppler" (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4286; **37**. 759; C. **1904**. I. 456. 1083) fungieren, zu erreichen. — Überträgt man diese Rkk. auf den o,o-Dijod- und o,o-Dibromkampfer, so werden beide Halogenatome entfernt, und man erhält *Kampfocarbonsäure* (V.), bezw. *Oxyäthyliden-* (sog.

V. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot COOH\\ |\\ CO\end{matrix}$ VI. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C(CH_3)\cdot OH\\ |\\ CO\end{matrix}$ VII. $C_8H_{16}<\begin{matrix}C:CH\cdot OH\\ |\\ CO\end{matrix}$

Acetyl-)kampfer (VI.). — Da das Verhalten des Oxymethylenkampfers gegen Brom und Jod, wie eingangs erwähnt, kein gleichartiges ist, so war zu prüfen, ob nicht auch der Bromformylkampfer nach dem gleichen Verf. wie die Jodverb. zu gewinnen sei, und ob unter veränderten Bedingungen nicht auch direkt o,o-Dibromkampfer aus dem Oxymethylenderivat erhalten werden könne. Ferner war festzustellen, ob o-Jodkampfer auch nach dem CLAISENschen Verf. darstellbar sei. Ersteres gelingt, wenn man das Brom auf eine genau neutralisierte Oxymethylenkampferlsg. reagieren läßt; diese Rk. ist das bequemste Verf. zur Darst. von Bromformylkampfer. — Aus Oxymethylen- wie auch aus Bromformylkampfer und Brom in alkal. Lsg. bildete sich stets nur das Monobromderivat. Ebenso verhielt sich das *Oxymethylenmenthon* (VII.), dessen neutrales Na-Salz mit Brom das *Bromformylmenthon* (VIII.) ergab, während bei Ggw. überschüssigen Alkalis *o-Brommenthon* (IX.) entstand. — Das in den voranstehend geschilderten Verss. zutage tretende, auffallend differenzierte Verhalten des Oxymethylenkampfers gegen Brom und Jod erklärt es auch, weshalb man nach CLAISENs Verf. keinen o-Jodkampfer darstellen kann. In einer genau neutralisierten Oxymethylenkampferlsg. erzeugt Jod ausschließlich Jodformylkampfer, gibt man etwas mehr Alkali hinzu, so entsteht beim Eintragen des Halogens ein tiefschmelzendes Gemenge der Jodformylverb. mit Dijodkampfer. Der an und für sich weniger beständige Jodformylkampfer ist in k. alkal. Lsg. stabiler als die Bromverb. und spaltet unter diesen Bedingungen die Formylgruppe nicht ab. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2156—63. 11/6. [Mai.] Heidelberg.) STELZNER.

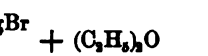
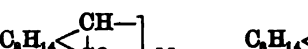
VIII. $C_8H_{16}<\begin{matrix}CBr\cdot CHO\\ |\\ CO\end{matrix}$ IX. $C_8H_{16}<\begin{matrix}CHBr\\ |\\ CO\end{matrix}$

J. W. Brühl, *Untersuchungen in der Kampfergruppe.* (II. Mitteilung; vgl. das voranstehende Ref.) I. Jodformylkampfer (I.). Man stellt diese Verb. am besten aus einer nicht völlig mit *n.* NaOH neutralisierten, wss.-alkoh. Lsg. von *Oxymethylenkampfer* (II.) durch Zufügen einer gesättigten alkoh. Jodlsg. unter Kühlen mit Eis und Turbinieren dar. Ausbeute: ca. 80% der Theorie. Gelblichweiße Blätter aus k. Eg. + W.; F. 67—68°; nur im Dunkeln einige Tage unzers. haltbar; verändert sich im Licht und in w. Luft rasch unter Jodabscheidung; auch die Lagg., namentlich in A. und Aceton, sind wenig beständig; ist, wie der o-Jodkampfocarbonsäuremethylester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1726; C. **1903**. II. 37). in konz. HCl l.; geht bei der Einw. von alkoh. Kali oder Na-Methylat in o-Jodkampfer über; mit alkal. Jodlsg. entsteht o,o-Dijodkampfer.

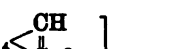
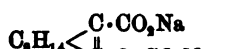
I. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CJ\cdot CHO\\ |\\ CO\end{matrix}$ II. $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH\cdot OH\\ |\\ CO\end{matrix}$ III. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CJ_2\\ |\\ CO\end{matrix}$ IV. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot J\\ |\\ CO\end{matrix}$

II. o,o-Dijodkampfer (III.) wird zu 83—90% der Theorie gewonnen, wenn man alkoh. Jodlsg. zu einer alkoh.-alkal. Jodformylkampferlsg. hinzugibt, mit W. ausfällt und den tief safrangelben Nd. rasch aus k. Eg. + W. umkristallisiert. — Zur Darst. gröfserer Mengen löst man 180 g Oxymethylenkampfer in 3 Mol. 15%ig. NaOH, fügt 1½ l A. hinzu und gibt unter Abkühlen auf 0° u. Turbinieren alkoh. Jodlsg. bis zur deutlichen Braunfärbung hinzu. Dann entfärbt man mit Alkali u. fällt mit W. Der Nd. sieht dem Jodoform täuschend ähnlich und enthält bei nicht genügender Kühlung infolge Einw. des Alkalis auf die alkoh. Jodlsg. auch kleine Mengen CHJ_3, die sich aber durch Umkristallisieren aus Aceton oder besser Eg. leicht entfernen lassen. Der o,o-Dijodkampfer wird am besten durch Lösen in 80 bis 90° w. Eg. und rasches Abkühlen gereinigt. Ausbeute: 80—90% der Theorie. Leuchtend gelbe Blättchen, die bei 108—109° zu einer dunkelroten Fl. schm.; zers. sich leicht unter Jodabscheidung, ist aber im Dunkeln und beim Aufbewahren in nicht luftdichten Gefäfsen, z. B. Kartonagen, mehrere Monate haltbar; ll. in Bzl., Chlf., Ä., AA., schwerer in Lg., Aceton; zwl. in k. Eg.; unl. in W.; mit Wasserdampf etwas flüchtig; bei kurzem Kochen mit methylalkoh. Kali entsteht o-Jodkampfer; mit „aktiviertem" Na-Methylat (S. 17) in Bzl. oder Xylol bildet sich Oxymethylenkampfer, neben viel Kampfer.

III. o-Jodkampfer (IV.) läfst sich nach folgenden fünf Methoden erhalten: 1. Jodformylkampfer wird mit sd. 5%ig. methylalkoh. Na-Methylat verseift. Ausbeute über 70%, bei Anwendung von 50%ig. KOH nur 50% der Theorie. Farblose Nadeln oder Prismen, die bei 42—43° schm. und sich gegen 200° unter Jodabgabe zers.; flüchtig mit Wasserdampf; unbegrenzt haltbar; spaltet in Eg.-Lsg. mit Ag-Acetat AgJ ab, wobei ölförmiges *Kampferacetat* entsteht, das bei der Verseifung viel Kampfer, jedoch keinen Oxykampfer, liefert; beim Erwärmen der Xyllsg. mit „aktiviertem" Na-Methylat gewinnt man, neben viel Kampfer, 22% der Theorie an Oxymethylenkampfer. — 2. Wird eine methylalkoh. Dijodkampferlsg. mit dem Doppelten der berechneten Menge 50%ig. KOH 10 Min. gekocht, so erhält man 40% der Theorie an Monojodverb.; gleichzeitig entsteht viel Kampfer, dessen Menge sich noch vergröfsert, wenn man methylalkoh. Na verwendet. — 3. Auch bei der Einw. von Jod auf eine äth. Lsg. von *o-Bromkampfer* u. Mg entsteht viel Kampfer, neben nur 22% der Theorie an o-Jodkampfer. — Dieser Vers. läfst auch die Unrichtigkeit der Annahme MALMGRENS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2612; C. **1903**. II. 623) erkennen, dafs bei der Einw. von Mg auf Bromkampfer neben der ätherl. Verb. V. ein (in Ä. unl.) *Kampfermagnesium* (VI.) erhalten wird,

V. + $(C_2H_5)_2O$ VI.  VII. 

denn eine solche Verb. würde mit Jod höchstwahrscheinlich ebenfalls Jodkampfer ergeben. Vermutlich ist der ätherunl. Körper eine Verb. VII., aus welcher Jod vielleicht dann die Verb. VIII., W. aber Kampfer erzeugen dürfte. — Das Mg-Derivat des *o-Chlorkampfers* absorbiert ziemlich viel Jod; aus dem Prod. war aber kein

VIII.  IX.  X.

Jodkampfer zu erhalten. — 4. Während sich aus Kampfer, Na-Amid u. CO_2 schnell und vollständig kampfocarbonkohlensaures Na (IX.) (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1305; C. **1903**. I. 1224) bildet, tritt bei Abwesenheit von CO_2 nur langsam Umsetzung ein; das Prod. nimmt ungefähr 1 Mol. Jod auf, liefert aber — selbst wenn man in Ä. arbeitet, wobei sich die Lsg. am wenigsten färbt — nur 15% der Theorie

an o-Jodkampfer. Hauptprodukt ist Kampfer, der aus dem primär entstehenden, leicht zers. Jodid X. hervorgehen dürfte. — 5. HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences **87**. 695. 843) hat durch Kochen von Kampfer mit Na in Toluol und Zufügen von Jod oder Jodcyan nur minimale Mengen Jodkampfer gewonnen; das Verf. läfst sich jedoch als *Darstellungsmethode für den o-Jodkampfer* verwerten, wenn man Na-Staub (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3516; C. **1903**. I. 1321) auf eine äth. Kampferlsg. bei gewöhnlicher Temperatur reagieren läfst u. dann Jod zufügt. Als Nebenprodd. finden sich *Borneol*, $C_{10}H_{17}\cdot OH$, etwa 5%, *Kampferpinakon* u. kleine Mengen der Verb. VIII (?).

IV. Bromformylkampfer und o-Bromkampfer. Läfst man unter Eiskühlung u. Turbinieren eine Lsg. von Brom in 50%ig. Sprit zu einer nicht völlig neutralisierten wss.-alkoh. Oxymethylenkampferlsg. zufliefsen, so tritt Aldehydgeruch auf, und es entstehen etwa 70% der Theorie an *Bromformylkampfer*. Blätter aus verd. A.; F. 40—42°; vgl. BRÜHL, ASCHAN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2398. Als diese Verb. alternierend mit Alkali und Brom behandelt wurde, lieferte sie 82% der Theorie an *o-Bromkampfer*, dagegen keinen Dibromkampfer. Letzterer liefs sich auch nicht durch Bromieren einer alkoh.-alkal. Oxymethylenkampferlsg. gewinnen, da hier ebenfalls (nahezu quantitativ) das Monobromderivat entstand. — Wurde die Lsg. nicht bis zum Schluſs alkal. erhalten, so trat wiederum o-Bromkampfer als Hauptprod. auf, der aber anscheinend mit etwas *β-Bromkampfer* (F. 112—114°) verunreinigt war.

V. Bromformylmenthon und o-Brommenthon. Aus einer mit NaOH neutralisierten methylalkoh. Lsg. von *Oxymethylenmenthon* (XI.; CLAISEN, LIEBIGs Ann. **281**. 394) lassen sich mittels Brom 80% der Theorie an *Bromformylmenthon* (XII.) erhalten. Leicht zers., nicht destillierbares Öl; verd. Alkali spaltet die For-

XI. $C_8H_{16}<\begin{matrix}C:CH\cdot OH\\ |\\ CO\end{matrix}$ XII. $C_8H_{16}<\begin{matrix}CBr\cdot CHO\\ |\\ CO\end{matrix}$ XIII. $C_8H_{16}<\begin{matrix}CHBr\\ |\\ CO\end{matrix}$

mylgruppe, kons. Alkali dagegen das Halogen ab. Verss. zur Umwandlung in ein o,o-Dibrommenthon mifslangen, bezw. ergaben stets *o-Brommenthon* (XIII.). Öl vom Kp_{15-16}. 102—108°, das sich bald unter HBr-Entw. braunrot färbt und vielleicht in ein Isomeres des Kampfers überzuführen sein wird; durch Einw. von „aktiviertem" Na-Methylat wird (vgl. S. 18) Oxymethylenmenthon regeneriert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2163—78. 11/6. [Mai.] Heidelberg.) STELZNER.

J. W. Brühl, *Über das physiologische Verhalten einiger Kampferderivate.* Die Unlöslichkeit des Kampfers im Blut und anderen Organosäften macht bekanntlich die Anwendung dieses Medikaments schwierig und manchmal auch gefährlich; es ist deshalb schon mehrfach versucht worden, wasserlösliche Kampferderivate in den Arzneischatz einzuführen, bisher jedoch ohne Erfolg. Die l. *Kampfocarbonsäure* ist nach KOBERT und GOTTLIEB völlig unwirksam; ihre Ester besitzen in umgekehrtem Verhältnis zu ihrer Wasserlöslichkeit Kampferwirkung, bieten aber dem Kampfer gegenüber keine Vorzüge. — Die *Oxyalkyliden-(Acyl-)kampfer* verhalten sich nach KOBERT analog. Dem *Oxymethylenkampfer*, der in Form seines neutralen Na-Salzes angewendet wurde, fehlen die Kampferwirkungen. Hunde vertragen 1 g desselben; bei Kaninchen führt diese Dosis innerhalb 5 Tagen den Tod herbei, wobei hauptsächlich der Magen durch B. hämorrhagischer Ulcera angegriffen wird, und häufig auch eitrige Katarrhe der Luftwege auftreten. Für kräftige Frösche sind schon 0,05 g die letale Dosis, und zwar tritt hier der Tod innerhalb 4 Stdn. infolge centraler Nervenlähmung und Herzlähmung ein. — Nach grofsen Gaben von Oxymethylenkampfer enthielt der Harn aller Tiere eine gepaarte

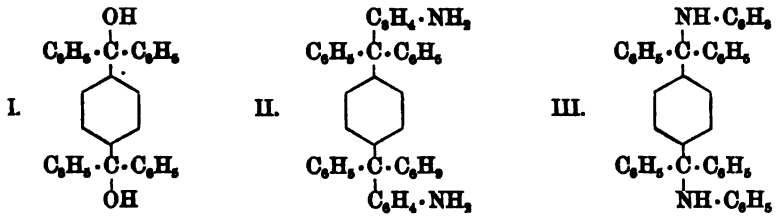
Glucuronsäure. — Die bakteriziden Eigenschaften der Acylkampfer sind nach E. Levy nur wenig ausgeprägt. — *Oxyäthyliden-(Acetyl-)kampfer* zeigt die typischen Krampfwirkungen des Laurineenkampfers, doch schlägt hier die anfängliche Erregung der motorischen Centren schneller in Lähmung um, an welche sich Collaps und Tod anschliefsen; der Acetylkampfer wirkt stärker und ist giftiger als der *Oxypropyliden-(Propionyl-)kampfer*. — Die Jodderivate des Kampfers (vgl. die beiden voranstehenden Reff.) wurden bei E. Merck untersucht. Der *o-Jodkampfer* reizt empfindliche Schleimhäute, besitzt aber keine ausgeprägten antiseptischen Eigenschaften. — Der *o,o-Dijodkampfer*, welcher infolge seiner Geruchlosigkeit eventuell als Jodoformersatz in Betracht kommen konnte, spaltet leicht Jod ab und verätzt daher die Magenschleimhäute; seine geringe Löslichkeit verhindert ihn aber, eine gleichmäfsige und starke antiseptische Wirkung auszuüben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2178—83. 11/6. [Mai.] Heidelberg.) Stelzner.

Emilien Grimal, *Über das Öl von Artemisia herba alba von Algier*. Das Öl wurde durch Wasserdampfdest. der ganzen, nicht blühenden Pflanze in einer Ausbeute von 0,3% gewonnen. Grünlichgelbes Öl von sehr angenehmem, aromatischem Geruch u. kampferartigem, zugleich etwas bitterem Geschmack, D^{15}. 0,9456, $[\alpha]_D^{20} = -15{,}30°$, $n_D^{20} = 1{,}47274$, ll. in 80%ig. A. und den üblichen Lösungsmitteln, l. in 25 Tln. 60%ig. A., in 2—2,5 Tln. 70%ig. A., erstarrt bei —12° noch nicht, SZ. = 6,46, VZ. = 89,23, VZ. nach der Acetylierung = 135,38, $[\alpha]_D$ des acetylierten Öles = —29,40°. Das Öl enthält 31,15% Ester, berechnet als $CH_3COOC_{10}H_7$, 37,13% Gesamtalkohole, berechnet als $C_{10}H_{18}O$, davon 24,48% verestert u. 12,65% frei. Bei der fraktionierten Dest. des Öles fand Vf. als weitere Bestandteile; *l-Kampfen*, *Eukalyptol*, *l-Kampfer* und als Säuren *Capryl-* und *Caprinsäure* in Form von Estern. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 694—97. 5/6.) Düsterbehn.

Vittorio Pavesi, *Die Bestandteile des ätherischen Öls von „Amorpha Fruticosa"*. (Vergl. Estr. aus Annuario della Soc. Chimica di Milano **11**, Heft 1 u. 2; C. **1904**. I. 1146.) In dem Anteil, Kp. unter 250°, des ätherischen Öls von *Amorpha Fruticosa* ist ein *Terpen*, Kp_{30}. 80—120°, Kp_{750}. 150—220°, D^{15}. 0,8717, Refraktionsindex 1,4811 bei 15,5° enthalten, das noch nicht näher in seiner Natur aufgeklärt werden konnte. Der Anteil, Kp. 250—270°, enthält das bisher bei Leguminosen noch nicht nachgewiesene *Cadinen* und in gröfseren Mengen ein anderes *Sesquiterpen*, das sich vom Cadinen durch sein flüssiges Chlorhydrat, ferner auch vom Cariophyllen und Humulen unterscheidet. Es nähert sich in seinen Eigenschaften dem *Cloven*, bezw. dem von Wallach aufgefundenen Begleiter des Cadinens in äther. Ölen, ist aber vielleicht auch als ein neues Sesquiterpen, $C_{15}H_{24}$, D^{15}. 0,916, Refraktionsindex bei 15° 1,50652, anzusehen, für das Vf. den Namen *„Amorphen"* vorschlägt. (Estr. aus Rendiconti del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. [2] **37**. 487—94; Sep. vom Vf.) Roth-Breslau.

Fritz Ullmann und **Carl Schlaepfer**, *Über Derivate des Hexaphenyl-p-xylols*. (5. Mitteilung in der Triphenylmethanreihe.) Die Vff. haben die Beobachtung gemacht, dafs das aus Terephtalsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid entstehende Tetraphenyl-p-xylylenglykol (I.) sich mit aromatischen Aminen, z. B. Anilin, leicht unter B. von Derivaten des Hexaphenyl-p-xylols kondensiert (II.); durch Reduktion des Glykols bildet sich das Tetraphenyl-p-xylol. Führt man das Tetraphenyl-p-xylylenglykol durch gasförmige HCl in Tetraphenyl-p-xylylenchlorid über, so reagiert diese Verb. mit Anilin unter B. von Tetraphenyl-p-xylylanilin (III.). — Methyldiphenylcarbinol und Benzpinakon, welche die Vff. ebenfalls auf ihr Verhalten zu aromatischen Basen prüften, verhalten sich

anders; ersteres reagiert überhaupt nicht, und letzteres wird nur in Benzpinakolin übergeführt.



Experimenteller Teil. Zur Darst. von *Terephtalsäuredimethylester* wurden Terephtalsäure, Methylalkohol u. kons. H_2SO_4 unter Rückfluſs zum Sieden erhitzt. — Der Ester wurde in kleinen Portionen in eine frischbereitete Phenylmagnesiumbromidlsg. eingetragen und mit dieser zum Sieden erhitzt, wodurch *Tetraphenyl-p-xylylenglykol*, $C_{32}H_{26}O_2$ (I.), gebildet wird; weiſses Kristallpulver aus Bzl., F. 169°; wl. in k. A. und Bzl., unl. in W. und Lg.; liefert beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in seine Bzl.-Lsg. *Tetraphenyl-p-xylylenchlorid*, $C_{32}H_{24}Cl_2$; weiſse Nadeln; F. 247°; l. in sd. Xylol, swl. in Ä., Bzl. und Lg.; l. ferner in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe unter HCl-Entw. — Erhitzt man das Chlorid in Bzl.-Lsg. mit Anilin, so entsteht glatt *Tetraphenyl-p-xylylanilin*, $C_{44}H_{35}N_2$; weiſse Blättchen aus Bzl., F. 225°; l. in sd. Eg. und Bzl., unl. in W. — Die damit isomere Verb., das *4',4'-Diaminohexaphenyl-p-xylol* [*1,4-Phenylenbis-(4'-aminotriphenylmethyl)*], $C_{44}H_{36}N_2$, bildet sich in Form ihres salzsauren Salzes beim Erhitzen von Tetraphenyl-p-xylylenglykol in Eg. mit salzsaurem Anilin; weiſses Kristallpulver; F. 358°; unl. in Ä. und Lg., wl. in A., Bzl. und Toluol. Chlorhydrat, $C_{44}H_{36}N_2 \cdot 2HCl$. — Diacetylverb., $C_{48}H_{40}O_2N_2$, Kristalle aus Xylol; F. 231°; wl. in Eg. und Xylol. — Analog, aber in geringerer Ausbeute, entsteht beim Erhitzen des Glykols mit salzsaurem o-Toluidin *4',4'-Diamino-3',3'-ditolyltetraphenyl-p-xylol*, $C_{46}H_{40}N_2$, Kristalle aus Xylol; F. 277°; wl. in sd. A., l. in h. Bzl., Xylol und Eg. — Chlorhydrat, $C_{46}H_{40}N_2 \cdot 2HCl$, Nadeln aus HCl-haltigem Eg.; F. 259°; l. in sd. A., unl. in W. — *4',4'-Dimethyldiamino-3',3'-ditolyltetraphenyl-p-xylol*, $C_{48}H_{44}N_2$, aus Tetraphenyl-p-xylylenglykol und Monomethyl-o-toluidin in Eg., weiſses Pulver vom F. 287°; l. in sd. Bzl. und Toluol; unl. in A. — Durch Reduktion des genannten Glykols mit Zn-Staub und Eg. in der Siedehitze entsteht leicht *Tetraphenyl-p-xylol*, $C_{32}H_{26}$; weiſse Nadeln aus Eg., F. 172°; swl. in Lg. und A., l. in h. Eg., ll. in Ä., Bzl. u. Toluol. — Mit Phenol in Ggw. von kons. H_2SO_4 kondensiert sich das Tetraphenyl-p-xylylenglykol unter B. von *4',4'-Dioxyhexaphenyl-p-xylol*, $C_{44}H_{34}O_2$; Prismen aus Bzl., F. 304°; unl. in A., l. Eg. und Bzl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2001—8. 28/5. [28/4.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

M. Gomberg und **L. H. Cone**, *Über Triphenylmethyl.* (IX. Mitteilung; vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1626; C. **1904**. I. 1647.) In der vorliegenden Abhandlung berichten die Vff. über neue physikalische Konstanten des Triphenylmethyls, wie Löslichkeitsverhältnisse des nach einem subtilen Reinigungsverf. kristallisiert erhaltenen Triphenylmethyls, Schmelzpunkt, Molekulargewicht und Leitvermögen. Im Anschlusse daran teilen die Vff. dann einige Schlufsfolgerungen auf die Konstitution des KW-stoffs mit.

Zur Reindarstellung des Triphenylmethyls bedienten sich die Vff. eines Apparates, der die Ausführung der bis zur Gewinnung des fertigen, kristallisierten Prod. erforderlichen Operation unter völligem Luftabschluſs, teils im Vakuum, teils in der Atmosphäre eines indifferenten Gases gestattet. Bezüglich seiner Konstruk-

tion u. Handhabung muſs auf das Original verwiesen werden. Als Methode diente die Einw. von Zinkspänen auf Triphenylchlormethan in Bzl., bezw. Aceton. Das erhaltene *Triphenylmethyl* war besonders bei Anwendung des letzteren Lösungsmittels schön kristallisiert; es ist zunächst farblos, nimmt jedoch beim Stehen rasch hellgelbe Farbe an. Unlöslich in PAe., Monochloressigester, swl. in Chlorbzl., warmem A. und Benzylchlorid, l. in CCl_4 und Toluol, ll. in Chlf. und CS_2. Bei der Reinigung des rohen Triphenylmethyls mit Toluol werden wohlausgebildete, aber toluolhaltige Kristalle erhalten. Lsgg. verschiedener Konzentration des KW-stoffs beeinflussen polarisiertes Licht nicht. Der F. bei Ggw. eines indifferenten Gases genommen, ist nicht scharf; er liegt zwischen 145—147°; dest. auch unter vermindertem Druck nicht unzers.; es bilden sich dabei erhebliche Mengen von Triphenylmethan.

Vf. hat ferner mit reinem kristallisiertem Triphenylmethyl Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführt. Sie wurden in einem indifferenten Gase (N) und unter Anwendung des BECKMANNschen elektrisch-mechanischen Rührers angestellt; als Lösungsmittel dienten Bzl. u. Naphtalin, Nitrobzl., Dimethylamin, p-Bromtoluol und Phenol. Die erhaltenen Werte sind nicht vollkommen übereinstimmend für die verschiedenen Lösungsmittel, ergeben jedoch deutlich als bemerkenswertestes Resultat, daſs dem Triphenylmethyl in Lsg. die doppelte Molekularformel zukommt. Dieselben Werte ergaben Beststt., welche bezweckten, den Molekularzustand des Triphenylmethyls im status nascendi zu ermitteln. Die letzteren Beststt. wurden mit einer Lsg. von Triphenylchlormethan angestellt, aus der bei Ggw. von metallischem Ag Triphenylmethyl in Freiheit gesetzt wurde.

Leitfähigkeit: WALDEN hatte schon vor einiger Zeit (Z. f. physik. Ch. **43**. 443; C. **1903**) gefunden, daſs Lösungen von Triphenylmethyl beträchtliches Leitvermögen besitzen. Vf. hat mit sorgfältig gereinigtem Material diese Versuche in flüssiger schwefliger S. wiederholt und in der Tat gefunden, daſs Lsgg. des KW-stoffs dem für anorganische Leiter geltenden Gesetz der Leitfähigkeitszunahme mit wachsender Verdünnung folgen. Die Leitfähigkeitskurven des Triphenylmethyls zeigen die gröſste Analogie mit denen von Monoäthylammoniumchlorid.

Schluſsfolgerungen: Aus den neuen Verss. geht hervor, daſs das Triphenylmethyl in Lsgg. u. auch im Entstehungszustand zum gröſsten Teil dimolekular ist. Daſs ihm aber trotzdem nicht die Formel des Hexaphenyläthans zukommen kann, zeigt eine einfache Gegenüberstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Körper. Ebenso muſs es zweifelhaft erscheinen, ob Triphenylmethyl ein Isomeres des Hexaphenyläthans im gebräuchlichen Sinne des Begriffes „isomer“ ist. Auch andere im Sinne der dimolekularen Auffassung aufgestellte Formeln, so z. B. die von HEINTSCHEL befürwortete, entsprechen nicht dem Charakter des KW-stoffs. Dem Vf. erscheint daher die Formel des Triphenylmethyls mit dreiwertigem C immer noch am meisten berechtigt, weil sie dem gesamten chemischen Verhalten am besten Rechnung trägt. Für den dimolekularen Lösungszustand wäre dann die Annahme associierter Moleküle zu machen, zu der man auch in anderen Fällen, bei Nitrilen, organischen Säuren etc. schon gegriffen hat. — Über die Ursache der ausgeprägten Leitfähigkeit des Triphenylmethyls in fl. Schwefeldioxyd äuſsert Vf. noch keine bestimmte Ansicht. Um hier eine Entscheidung zu fällen, seien noch Messungen in neutralen und basischen Lösungsmitteln notwendig. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2033—51. 28/5. [4/5.] Ann. Arbor. Michigan.) HÖNIGSBERGER.

E. Vongerichten u. **K. Weilinger**, *Über einige Reaktionen in der Triphenylmethanreihe.* (Vgl. auch C. **1903**. II. 441.) Die Vff. haben festgestellt, daſs *p-Di-*

aminotriphenylmethan, mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin (in grofsem Überschufs) erhitzt, in *Diaminoditolylphenylmethan* übergeht. In analoger Weise liefert *Diaminoditolylphenylmethan* mit überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin *Diaminotriphenylmethan*. Als intermediäres Prod. bildet sich Benzalchlorid; dieses kondensiert sich mit o-Toluidin, bezw. Anilin, je nachdem die eine oder andere dieser Basen in starkem Überschufs vorhanden ist.

Das Diaminotriphenylmethan (F. 139—140°) liefert mit k. Essigsäureanhydrid das *Diacetylderivat*, $C_{23}H_{22}O_2N_2$; dieses kristallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6; nach dem Trocknen bei 160° hat es den F. 234—235°. Überschüssiges Essigsäureanhydrid erzeugt in der Hitze und bei Ggw. von Na-Acetat das *Tetraacetylderivat*, $C_{27}H_{26}O_4N_2$ (F. 172—173°), welches durch alkoh. Natriummethylat zur Diacetylverb. verseift wird. In analoger Weise wurde das *Diacetyldiaminoditolylphenylmethan*, $C_{25}H_{26}O_2N_2$ (Kristalle, F. 265—266°), und das *Tetraacetyldiaminoditolylphenylmethan*, $C_{29}H_{30}O_4N_2$ (F. 165—166°), dargestellt. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 217—18. 15/6. Jena. Univ.-Lab.) PRAGER.

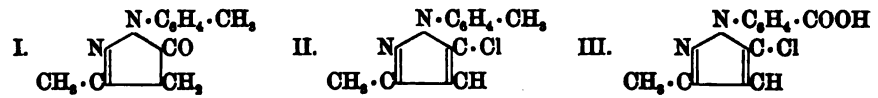
John Edwin Mackenzie und **Alfred Francis Joseph**, *Die Einwirkung von Natriummethylat und seiner Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzylidenchlorid. Teil II.* Es hat sich gezeigt, dafs bei Darst. von Diisopropyloxy-, Diisobutyloxy- und Diisoamyloxydiphenylmethan aus *Benzophenonchlorid* und dem entsprechenden Na-Alkylat (vergl. J. Chem. Soc. London **79**. 1204; C. **1901**. II. 300. 1065) *Benzhydrol* erhalten wird, und dafs *Dibenzoxydiphenylmethan* sich, wie seine Homologen, leicht in Benzophenon u. *Dibenzyloxyd* spaltet. — Durch Behandlung von β-Naphtol mit Benzylidenchlorid wurde das von CLAISEN (LIEBIGs Ann. **237**. 261; C. **87**. 784) aus Benzaldehyd u. β-Naphtol dargestellte *Anhydrid des Phenyldi-β-oxynaphtylmethans* gewonnen. Bei Verwendung von Xylol als Verdünnungsmittel und bei Verwendung von Na-Naphtolat statt Naphtol resultiert das gleiche Prod.; CLAISENs Dioxyverb. konnte nicht isoliert werden. — Die Nitrierung des Anhydrids ergab Substanzen mit zwei bis sechs Nitrogruppen. — Unter der Einw. von rauchender H_2SO_4 geht das Anhydrid in β-Naphtoldisulfosäure über; konz. H_2SO_4 liefert ein in W. mit roter Farbe l. Prod., dessen Farbe durch Alkalien zerstört u. durch Säuren wiederhergestellt wird. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 124—25. 31/5. [18/5.*].) HENLE.

J. C. de Ruijter de Wildt, *Über die Thionaphtamsäure von Piria und über das Produkt der Einwirkung von Aminosulfosäure auf α-Naphtylamin; Darstellung der α-Amino-o-naphtalinsulfosäure.* Nach PIRIA (LIEBIGs Ann. **78**. 54) ist die bei Einw. von α-Nitronaphtalin auf NH_4-Sulfit entstehende *Thionaphtamsäure* (α-*Naphtylsulfaminsäure*), $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot SO_3H$, nur in Form von Salzen beständig und geht in freiem Zustand sofort in α-Naphtylaminsulfat über; PAAL u. JAENICKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3160; C. **96**. I. 434) behaupten im Gegensatz hierzu, durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Aminosulfosäure eine beständige α-Naphtylsulfaminsäure erhalten zu haben. Eine Wiederholung der Verss. der genannten Autoren ergab die Richtigkeit der Angaben PIRIAs, wogegen die von PAAL u. JAENICKE als α-Naphtylsulfaminsäure angesprochene Verb. mit der von CLEVE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 3472; C. **92**. I. 202) u. von ERDMANN (LIEBIGs Ann. **275**. 226. 263; C. **93**. II. 208 u. 269) beschriebenen *α-Amino-o-naphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$, identifiziert werden konnte; indes läfst sich auch aus α-Naphtylamin u. Aminosulfosäure α-Naphtylsulfaminsäure gewinnen, wenn man nämlich die Temperatur nicht über 100—115° steigen läfst. Bei höherer Temperatur entsteht als Hauptprod. α-Amino-o-naphtalinsulfosäure (95% der theoretischen Ausbeute), als Nebenprod. Naphtionsäure. — Durch Behandlung von α-Naphtylamin mit Chlorsulfosäure ($^1/_2$ Mol.) in Chloroform- oder CCl_4-Lsg. läfst sich α-Naphtylsulfaminsäure gleichfalls darstellen.

α-Amino-o-naphtalinsulfosäure kristallisiert aus W. in wasserfreien Nadeln, schm. unter Zers. bei 262—265° und ist unl. in A., Bzl., wl. in k. W., leichter l. in sd. W.; das NH_4-Salz hat F. 265°. — Das NH_4-Salz der *α*-Naphtylsulfaminsäure schm. bei 185—187° unter Zers., das Ba-Salz der *α*-Naphtylsulfaminsäure kristallisiert mit 3 Mol. H_2O. — Die aus *α*-Amino-o-naphtalinsulfosäure durch Diazotieren und Behandeln mit CuCl zu erhaltende *1-Chlornaphtalin-2-sulfosäure*, $C_{10}H_6Cl\cdot(SO_3H) + 3^1/_2H_2O$, schm. in trocknem Zustande bei 130—133° unter Zers. und ist ll. in W., A., unl. in Ä. — Beim Erhitzen von *α*-amino-o-naphtalinsulfosaurem Ag mit Jodäthyl auf 100° bildet sich *α-Äthylamino-o-naphtalinsulfosäure*, $C_{10}H_6\cdot(NHC_2H_5)(SO_3H)$, Nadeln aus W., F. 207—208°, wl. in W., unl. in Bzl.; das K-Salz dieser S., $K\cdot C_{12}H_{12}O_3NS$, Nadeln aus W., ist ll. in W. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 173—86. 30/5. Leiden. Org.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

P. Mayer, *Notiz über Hämateïn und Hämalaun.* Zur Herst. trocknen *Hämateïns* hatte Vf. 1891 die Oxydation von Hämatoxylin an der Luft in Ggw. von freiem NH_3 empfohlen, wobei man allerdings ein noch durch geringe Mengen von NH_3 verunreinigtes Hämateïn erhält. Ein reineres Prod. gewinnt man, allerdings in etwas geringerer Ausbeute, leicht und glatt, wenn man 1 g Hämatoxylin durch Kochen in höchstens 10 ccm destillierten W. löst, eine ebenfalls h. Lsg. von 0,2 g Natriumjodat in etwa 2 ccm W. hinzufügt u. nach gutem Umrühren, bezw. Durchschütteln in möglichst k. W. stellt. Nach 1—2 Stunden filtriert man, wäscht mit möglichst k. W. aus und trocknet das Hämateïn bei gewöhnlicher Temperatur oder mäfsiger Wärme. — Analog läfst sich auch *Brasilein* aus Brasilin gewinnen. Ferner läfst sich Hämatoxylin (1 g), in etwas W. gelöst, mittels 0,2 g $NaJO_3$ und 50 g Alaun in *Hämalaun* überführen, das, nur etwas durch NaJ verunreinigt, sofort verwendet werden kann. Die Haltbarkeit desselben läfst sich durch gleichzeitigen Zusatz von Chloralhydrat und Citronensäure (ev. auch Essigsäure) verbessern. Das Hämalaun ist dann deutlich rotviolett u. färbt äufserst scharf nur die Zellkerne. Die Bläuung der gefärbten Objekte durch Brunnenwasser oder eine äufserst schwache Lsg. ist aber nötig, damit die Färbung dunkel genug erscheint. (Z. f. wiss. Mikrosk. **20**. 409—11. 9/6. [April] Neapel. Zoologische Station.) ROTH-Breslau.

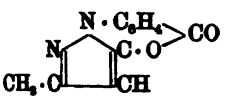
A. Michaelis und **C. Eisenschmidt**, *Über das 1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und die 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-Bs-o-carbonsäure.* Im Anschlufs an die Arbeit von MICHAELIS und SUDENDORF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2615; C. **1900**. II. 979) über das entsprechende p-Derivat haben die Vff. das aus o-Tolylhydrazin und Acetessigester erhältliche *1-o-Tolyl-3-methyl-5-pyrazolon* (I.) durch 10-stdg. Erhitzen mit $2^1/_2$ Mol.-Gew. $POCl_3$ auf 150° in *1-o-Tolyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (II.) übergeführt. Kristalle aus A.; F. 56°; ll. in A., Ä., PAe.; unl. in W.; färbt sich an der Luft allmählich rötlich; wird aus der Lsg. in konz. HCl durch W. gefällt. — *2-Jodmethylat*, $C_{12}H_{14}N_2ClJ$, durch 4—5-stdg. Erhitzen einer methylalkoh. Lsg. der Verb. II. mit CH_3J auf 100° erhalten; Blättchen aus W. oder A.; F. 231—232°. — *2-Chlormethylat*, $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$. Kristallisiert aus W. mit $2H_2O$; wird bei 112° wasserfrei, schm. bei 210°. — Pikrat, $C_{12}H_{14}N_2Cl\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Citronengelber, aus W. umkristallisierbarer Nd. — Durch Oxydation mit CrO_3 in verd. H_2SO_4 läfst sich Verb. II. in das *1-o-Carboxyphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (III.) überführen, wobei



jedoch für gute Kühlung zu sorgen ist, weil sich die Rk. sonst bis zur Feuererscheinung steigern kann. Nädelchen aus verd. Essigsäure; F. 169°; ll. in A., Eg.,

Å.; swl. in W. — Ba-Salz, $(C_{11}H_9O_2N_2Cl)_2Ba + 3H_2O$. Verfilzte Nädelchen aus A. — Ca-Salz, $(C_{11}H_9O_2N_2Cl)_2Ca$. Blättchen aus A. — Der Äthylester, $C_{18}H_{18}O_2N_2Cl$, entsteht aus der S. durch Erwärmen mit A. + konz. H_2SO_4; Öl vom Kp. 315°. —

IV.



Bei wiederholtem Dest. wandelt sich S. III. unter Abspaltung von HCl in das *Anhydrid des 1-o-Carboxyphenyl-3-methyl-5-oxypyrasols* (IV.) um. Kristallin. M.; F. 109°; Kp. 345°; wl. in absol. Å., Chlf. — Spaltet sich beim Kochen mit W. zum *1-o-Carboxyphenyl-3-methyl-5-pyrasolon* auf. Nadeln; F. 139°; geht durch Erhitzen unter H_2O-Verlust wieder in das Anhydrid über. — Letzteres liefert mit NH_3, $NH_2 \cdot OH$ u. $NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ ringförmige Derivate, welche noch näher untersucht werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2228—31. 11/6. [26/5.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

P. Freundler, *Über die Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols. Allgemeine Bemerkungen über die Bildung der Indazylderivate.* Das Studium der Azokörper mit o-substituierter Alkoholgruppe ermöglichte es dem Vf., die Anomalien, welche bei der alkal. Reduktion der o-substituierten Nitrokörper, spez. des o-Nitrobenzylalkohols (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 370; **137**. 521; **138**. 289; C. **1903**. I. 635; II. 1060; **1904**. I. 722.) beobachtet worden sind, auf einfache Weise zu erklären. Zunächst zählt Vf. die früher erhaltenen, durch die neueren Unterss. teilweise modifizierten Resultate wieder auf. Bei der Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols entstehen in geringen Mengen: 1. Spuren von *Anthranil*, 2. *o-Aminobenzaldehyd*, 3. *o-Aminobenzylalkohol*, 4. *Phenylindazol*, 5. ein neutraler gelber *Körper*, $C_{14}H_8O_2N_2$, vom F. 294°, 6. eine rote *Säure* von wahrscheinlich der Zus. $CH_2OH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Als Hauptprodd. der Reduktion werden erhalten: 1. *Indazyl-o-benzylalkohol* (etwa 16%), welchen Vf. vordem für ein Polymerisationsprod. des o-Aminobenzaldehyds gehalten hat, 2. *Indazyl-o-benzoesäure* (etwa 15%) und 3. *Anthranilsäure* (etwa 21%).

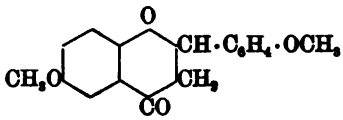
o-Aminobenzylalkohol, o-Aminobenzaldehyd und Anthranilsäure sind Prodd. der vollständigen Reduktion der Nitrogruppe, die zum Teil auf Kosten der v. Alkoholgruppe vor sich geht. Die Ggw. von Anthranil ist verständlicher, wenn man letzteres als inneres Anhydrid des o-Hydroxylaminbenzaldehyds $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle O$ auffaßt.

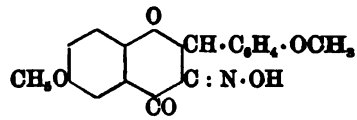
Phenylindazol, dem Vf. früher die Formel und Zus. eines Bisbenzylidenanilins zuerteilt hatte, bildet sich bei der Dest. der neutralen Reduktionsprodd. infolge teilweiser Oxydation u. Zers. des Indazylbenzylalkohols. Der Indazylbenzylalkohol u. die Indazylbenzoesäure endlich entstehen durch Dehydratation der korrespondierenden, unter den gewählten Reduktionsbedingungen unbeständigen Azokörper.

Die Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols vollzieht sich also n. nach den für die o-substituierten Nitroverbb. aufgestellten Regeln (B. von Hydroxylaminen, darauf von Azokörpern u. endlich von Aminen). Die Rk. ist indessen eine komplizierte, erstens wegen teilweiser oder vollständiger Oxydation der Alkoholgruppe, zweitens wegen der Unbeständigkeit der Azokörper mit o-substituierter Alkoholgruppe, die mehr oder weniger rasch in Indazylverbb. übergehen. Die B. von Indazylverbb. tritt übrigens auch bei der Dest. der o-Azobenzyläther (l. c.) ein. Das *Indazyl-o-benzylacetat*, rote Nadeln, F. 39—40°, geht bei der Dest. in Phenylindazol u. Essigsäure über. Ebenso neigen die Hydrazoaldehyde (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 982; C. **1904**. II. 176) zur B. von Indazylverbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1425—27. [6/6.*].) DÜSTERBEHN.

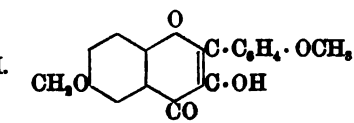
A. Katschalowsky und **St. v. Kostanecki**, *Synthese des 2,2'-Dioxyflavonols.* Der als Ausgangsmaterial dienende *Salicylaldehydmethyläther*, $(CH_3O)^2C_6H_4(CHO)^1$,

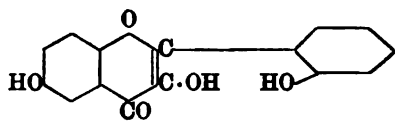
läßt sich leicht kristallisiert erhalten, wenn man 24 g Salicylaldehyd successive mit 50 g Dimethylsulfat und 200 ccm sd. 8%ig. NaOH versetzt, das ölig ausfallende Prod. in Ä. aufnimmt, die Lsg. sorgfältig mit verd. NaOH wäscht, den Ä. abdestilliert und den Rückstand im Vakuum trocknet. Es bilden sich dann mehrere cm lange, dicke Säulen vom F. 38°. — Durch h. konz. alkoh. Kali läßt sich der o-Methoxybenzaldehyd mit *Chinacetophenonmonomethyläther*, $(CH_3O)^4(OH)^2C_6H_2 \cdot (COCH_3)^1$, zum *2,2'-Dimethoxyflavanon* (I.) kondensieren. Zusammengewachsene Säulen aus A.; F. 120°; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. — Liefert mit Amylnitrit + HCl in h. A. die *Isonitrosoverb.* (II.); gelbe Nädelchen aus A. F. 164—166° unter Zers.;

I. 

II. 

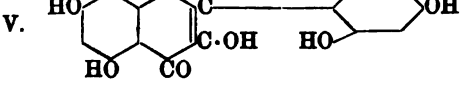
färbt Co-Beize rot, Ur-, Cd- und Pb-Beizen gelb; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. — Geht durch Erhitzen mit Eg. + 10%ig. H_2SO_4 in *2,2'-Dimethoxyflavonol* (III.) über; Prismen aus A.; F. 187—188°; l. sich in h. NaOH mit gelber Farbe, während beim Erkalten das Na-Salz als gelber Nd. ausfällt; färbt Al-Beize nur schwach gelb an; konz. H_2SO_4 färbt die Kriställchen gelb, bezw. erzeugt eine gelbe Lsg. — Acetylprod., $(CH_3O)(CH_3O \cdot C_6H_4)C_9H_2O_2(O \cdot COCH_3)$. Prismatische Nadeln aus verd. A.; F. 121—122°. — Die Verseifung des Äthers III. mit sd. HJ zum *2,2'-Dioxyflavonol* (IV.) verläuft nicht so glatt, wie in zahlreichen anderen Fällen; als Nebenprod.

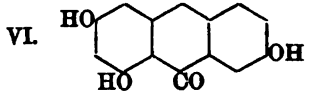
III. 

IV. 

entsteht ein die Kristallisation erschwerender, brauner, amorpher Körper, der unl. zurückbleibt, wenn man den durch Eingießen des Gemisches in Na-Bisulfitlsg. erhaltenen Nd. mit sehr verd. A. auszieht. In reiner Form scheidet sich das 2,2'-Dioxyflavonol aus verd. A. in blaßgelben Nadeln vom F. 242—243° ab; verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie sein Dimethyläther; in NaOH mit hellgelber Farbe l.; färbt gebeizte Baumwolle kräftig an, und zwar auf Al-Beize intensiv gelb, auf Fe-Beize braun.

Die färberischen Eigenschaften des 2,2'-Dioxyflavonols zeigen, daß die 2',α-Stellung von Hydroxylen einen ähnlichen Einfluß auf das Färbevermögen ausübt, wie er von der *o*- und der *peri*-Stellung zweier OH-Gruppen bereits bekannt ist. Die Vff. schlagen deshalb für die 2',α-Position einen besonderen Namen, und zwar *anchi-Stellung* (von ἄγχι, neben bei), vor. — Die neue chromophore Gruppe findet sich (vgl v. KOSTANECKI, STOPPANI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 781; C. **1904**. I. 1159) auch ein *Morin* (V.) wieder, dessen Färbevermögen noch durch die ebenfalls

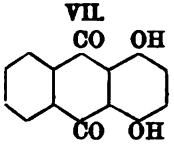
V. 

VI. 

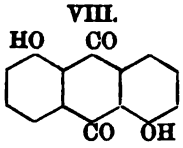
tinktogene Gruppe $\cdot CO \cdot C(OH):$, sowie durch die *peri*-Stellung eines Hydroxyls zum Carbonyl verstärkt wird. — Auf das Vorhandensein der letzteren Gruppierung sind

auch die beizfärberischen Eigenschaften des *Gartiosins* (VI.) und des *Chinisarins* (VII.) zurückzuführen. — Die Tatsache, daſs *Anthrarufin* (VIII.) mit Tonerde gebeizte Baumwolle nicht anfärbt, widerspricht nach Ansicht der Vff. dieser Erklärung nicht, da im Chinisarin die beiden OH-Gruppen in demselben Kern stehen, während sie im Anthrarufin auf verschiedene Benzolringe verteilt sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2346—51. 11/6. [31/5.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

VII.

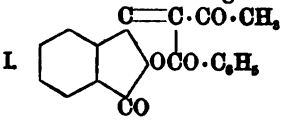


VIII.

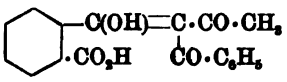


Carl Bülow, *Über eine neue Kondensationsreaktion des Phtalylbenzoylacetons.* Die von BÜLOW u. WAGNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1941; C. **1903**. II. 294) dargestellte 2-Phenyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]4-carbonsäure besitzt die Fähigkeit der gewöhnlichen Benzopyranolderivate, mit starken Säuren Salze zu bilden. Vf. hat nun die Frage untersucht, wie sich diejenigen Benzopyranolkörper verhalten, in deren Molekül sich die Carboxylgruppe an einer anderen Stelle befindet. Zu Verbb. solcher Konstitution gelangte er in einer immerhin auffallenden Rk., indem er *Phtalylbenzoylaceton* (I.) von BÜLOW und KOCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 577; C. **1904**. I. 939) mit Resorcin in Rk. brachte. Zur Erklärung dieser Rk. nimmt Vf. an, daſs das Phtalylbenzoylaceton, welches an sich wegen des Mangels eines labilen H-Atoms keine Keto-Enolform bilden u. deshalb nicht ohne weiteres mit Dioxybenzolen reagieren kann, durch Wasseraufnahme in das Diketo-Enol der Formel II. — im Original sind noch zwei andere Möglichkeiten besprochen,

I.



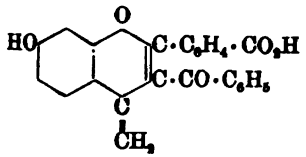
II.



die Vf. jedoch ausschaltet — übergeht u. erst in dieser Form mit Resorcin kuppelt. Das entstandene Reaktionsprod. ist unter Zugrundelegung einer in einer früheren Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4013; C. **1904**. I. 292) ausgesprochenen Erwägung als *3-Benzoyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]2-phenyl-o-carbonsäure* (III.) zu bezeichnen. Die S. unterscheidet sich von der eingangs erwähnten Verb. dadurch, daſs ihre nicht direkt am Pyranolkern, sondern durch Vermittlung eines Phenylrestes an jenem haftende Carboxylgruppe dem Molekül so sauren Charakter verleiht, daſs die basischen nahezu vollständig verschwunden sind; sie bildet mit SS. keine faſsbaren Salze. Sie besitzt auſserdem kein Färbevermögen mehr u. löst sich in konz. H_2SO_4 mit nur geringer Fluoreszenz. Ob im übrigen diese Eigenschaften nicht dem Einfluſs des am C_3 haftenden Acidylrestes zuzuschreiben sind, müssen besondere Unterss. lehren. Als Benzopyranolderivat charakterisiert sich die neue Verb. durch ihre Spaltbarkeit in Acetophenon, Resacetophenon, Resorcin, Phtalsäure u. Essigsäure.

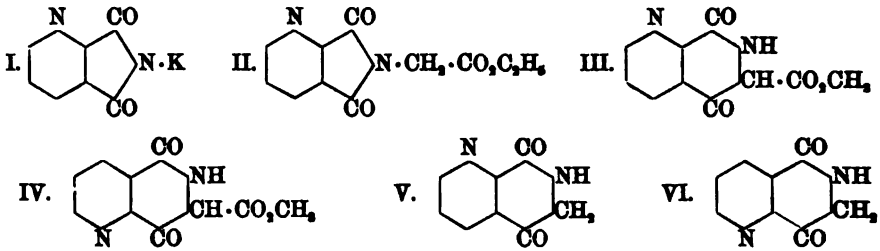
Experimenteller Teil. Die *3-Benzoyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol-]2-phenyl-o-carbonsäure*, $C_{24}H_{16}O_6$ (III.), wird durch Einleiten von trockenem HCl in die eisessigsaure Lsg. von Phtalbenzoylaceton und Resorcin gebildet und durch W. aus der Lsg. direkt abgeschieden; gelbe Kristalle aus sd. Eg., F. 245°; l. in A., Aceton, Eg. und Chlf., unl. in W. und Ä.; l. in verd. Alkalien u. konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Acetylverb.*, $C_{26}H_{18}O_6$, Nadeln aus Eg., F. 148°; l. in Eg., A. und verd. Alkalien, unlöslich in Wasser; die Lösung in konzentrierter H_2SO_4 ist ungefärbt. — Durch Kochen des Benzopyranols mit

III.



10%iger Kalilauge entstehen die oben schon genannten Spaltungsprodukte, deren Trennung voneinander unschwer gelingt. — Durch Zusammenlegung von Phtalylbenzoylaceton mit Phloroglucin unter den bekannten Bedingungen wird *3-Benzoyl-4-anhydromethyl-3,7-dioxy-[1,4-benzopyranol-]2-phenyl-o-carbonsäure*, $C_{24}H_{16}O_6$, gewonnen; kristallisiert aus Eg., F. gegen 263° unter Zers.; l. in A., Aceton, sowie in konz. H_2SO_4 mit reingelber, in verd. Alkalien mit orangegelber Farbe. — *Diacetylverb.*, $C_{28}H_{20}O_8$, F. 189° unter Zers.; l. in Aceton, Ä., Chlf. etc., unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1964—71. 28/5. [3/5.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)
HÖNIGSBERGER.

Bruno Fels, *Abkömmlinge der Chinolinsäure.* Auf analogem Wege, wie GABRIEL und COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1358; C. **1902**. I. 1111) von der Cinchomeronsäure, $C_5H_2N(COOH)_2^{\beta,\gamma}$, aus zum 2,7-Benzodiazin oder Copyrin (vgl. auch das nachstehende Ref.) gelangt sind, führte Vf. die *Chinolinsäure*, $C_5H_2 \cdot N(COOH)_2^{\alpha,\beta}$, in *Chinopyrin*derivate über: Er setzte Chinolinsäureimidkalium (I.) mit Chlor- oder Bromessigester zum Chinolinylglycinester (II.) um, behandelte diesen mit Na-Methylat und ließ auf den so entstandenen Dioxychinopyrincarbonsäuremethylester (III. oder IV.) HJ einwirken. Hierbei entstand ein Dioxychinopyrin



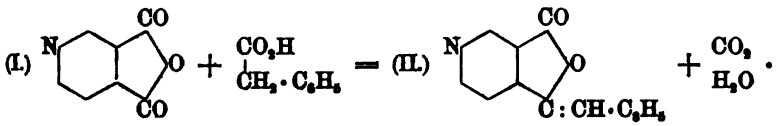
(V. oder VI.), das leicht zu einem Farbstoff (VII. oder VIII.) oxydiert werden konnte. — Eine Entscheidung zwischen den Formeln III. und IV., bezw. V. und VI. war nicht zu treffen, da der Dioxychinopyrincarbonester — im Gegensatz zum

VII. $\left[C_5H_2N<\begin{matrix}CO-NH\\ CO-CH-\end{matrix}\right]_2$ VIII. $\left[C_5H_2N<\begin{matrix}CO-NH\\ CO-C=\end{matrix}\right]_2$

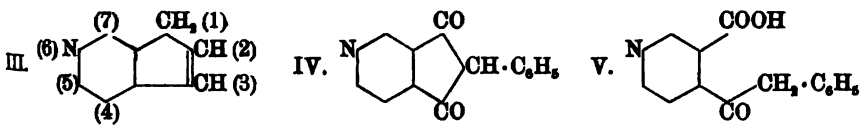
entsprechenden Copyrinderivat — mittels HJ nicht in ein Oxychinopyrin oder eine Äthylpyridincarbonsäure überzuführen war. — Nach PHILIPS (LIEBIGs Ann. **276**. 33; **288**. 255) dargestelltes *Chinolinsäureimid* läßt sich in kleinen Mengen durch Dest. reinigen. Das etwas hygroskopische K-Salz (I.) fällt in glänzenden Blättern (8,5 g) aus, wenn man die äquimolekulare Menge frisch dargestellten alkoh. Kalis zur noch 40° w. Lsg. von 10 g Imid in 400 ccm A. hinzufügt. — Es setzt sich mit Chloressigester bei 140°, mit Bromessigester dagegen schon bei 75° — allerdings in beiden Fällen nicht sehr glatt — zum *Chinolinylglycinester* (II.) um. Crèmefarbige, rechteckige Blättchen oder gestreifte Nadeln aus W.; Nadelbüschel aus A.; F. 122°; ll. in Alkoholen, Essigester, Chlf., Bzl.; l. in 25 Tln. W.; 420 ccm Lg. l. etwa 1 g; kaum l. in PAe. — Durch $^3/_4$-stdg. Erwärmen mit Na-Methylatlsg. wird der Ester II. in das mahagonibraune Na-Salz des *Dioxychinopyrincarbonsäuremethylesters* (III. oder IV.) übergeführt. Dieses Salz wird mit Oxalsäure zerlegt u. das als Kristallmehl ausfallende Oxalat mit W. von 70° + etwas Na-Acetat dissociiert. 0,25 g Ester, der so zu 80% der Theorie erhalten wurde, l. sich in 12 ccm W., worauf beim Erkalten flache, abgestumpfte, silbergraue Nadeln ausfallen, die bei 100° ihren Glanz verlieren, sich bei 180—190° gelb bis olivgrün, dann braun und bei 200° schwarzbraun färben, um bei 203—205° unter Aufschäumen zu verkohlen. Aus der

schwefelgelben Lsg. des Esters in ätzenden oder kohlensauren Alkalien fällt HCl ein gelbes, in überschüssiger S. l. Chlorhydrat. — Kocht man den Ester mit HJ vom Kp. 127°, so entweichen CO_2 u. CH_3J, und die purpurrote Lsg. scheidet das Jodhydrat des *Dioxychinopyrins* (V. oder VI.) ab. — Aus diesem läßt sich zu 55% des angewandten Esters mittels Na-Acetat die freie Base gewinnen. Gelbe, zu kugeligen Gebilden aggregierte Nädelchen, die sich beim Vers., sie aus W. umzukristallisieren, durch Oxydation verändern; sie färben sich im Kapillarrohr bei 225° braungelb und bei 245° dunkelviolettbraun, ohne zu schm.; ll. in verd. Säuren, ätzenden u. kohlensauren Alkalien, sowie in NH_3 mit gelber bis orange Farbe. — Chlorhydrat. Chromgelbe, magnetnadelförmige Kristalle. — Jodhydrat. Hellorangerote Prismen aus W. — Au-Salz. Rötliche, verästelte Nadelbüschel. — Pt-Salz, $(C_9H_6O_2N_2)_2H_2PtCl_6$. Mahagonibraune Kristalle von maiskolbenartiger Form; färbt sich bei 220° schwarzbraun, dann schwarz, ohne bei 285° geschm. zu sein. — Pikrat, $C_9H_9O_2N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Goldglänzende, flache Nadeln oder gezähnte Blättchen aus stark verd. HCl; färbt sich bei 100° dunkler, sintert bei 202° unter Bräunung und schm. bei 205° zu einer dunkelrotbraunen Fl., die sich bald darauf zers. — Das Dioxychinopyrin ist äußerst leicht oxydabel; seine orangegelbe alkal. Lsg. scheidet bald braunrote, goldig grün schimmernde Häute eines K-Salzes ab, aus deren purpurroter Lsg. in verd. HCl granatrote, sechsseitige Blättchen, bezw. ziegelrote Nadeln eines Chlorhydrats, $C_{18}H_{10}(H_6?)O_4N_4 \cdot 2HCl$, ausfallen. Die relativ beste Ausbeute (bis zu 70%) an diesem dem Farbstoff VII. oder VIII. zugehörenden Salz gewinnt man, wenn man eine ammoniakal. Lsg. des Dioxchinopyrins mit H_2O_2 oxydiert. — Pt-Salz. Bordeauxrote Nadeln. — Au-Salz. Glitzernde schokoladenbraune Kriställchen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2129—37. 11/6. [9/5.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

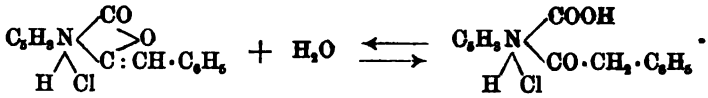
Bruno Fels, *Abkömmlinge der Cinchomeronsäure.* Nach GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1358. 2831; C. **1902**. I. 1111; II. 995) gleicht die *Cinchomeronsäure*, $C_5H_3N(COOH)_2^{\alpha,\beta}$, in ihren Rkk. vielfach der Phtalsäure; so läßt sich ihr Anhydrid analog dem Phtalsäureanhydrid (allerdings viel weniger glatt) mit *Phenylessigsäure* kondensieren; unter Abspaltung von W. und CO_2 entsteht hierbei das dem Benzalphtalid entsprechende Benzalmerid (abgekürzt aus Benzalcinchomeronid) (II.):



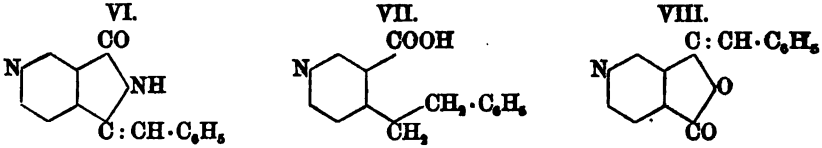
Aus letzterem erzeugt Na-Methylat durch Isomerisation ein Derivat des *Pyrindens* (III.), u. zwar das 1,3-Diketo-2-phenyl-2,3-dihydro-6-pyrinden, während Ätzalkalien 1 Mol. H_2O anlagern unter B. von 4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäure. Leitet man in die absolut alkoh. Lsg. dieser S. HCl-Gas ein, so entsteht Benzalmeridchlorhydrat; beim Kochen mit W. geht dieses durch Hydrolyse partiell wieder in S. V.



über; andererseits anhydrisiert sich Phenacetylpyridincarbonsäurechlorhydrat unter gleichen Bedingungen zum Teil zu salzsaurem Benzalmerid:



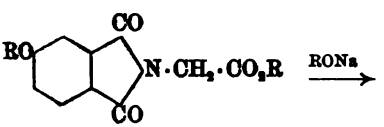
Alkoh. NH_3 wandelt Verb. IV. in 4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäureamid um, das durch Wasserabspaltung in Benzalmerimidin (abgekürzt für Benzalcinchomeronimidin) (VI.) übergeführt werden kann. — Von HJ + P wird Benzalmerid zur 4-β-Phenäthylpyridin-3-carbonsäure (VII.) reduziert, die bei der Dest. mit Kalk 4-β-Phenäthylpyridin ergab, welches mittels $KMnO_4$ zu Benzoesäure u. Isonikotinsäure (Pyridin-4-carbonsäure) oxydiert werden konnte. Letzteres Ergebnis schließt für das Benzalmerid die a priori ebenfalls mögliche, mit II. isomere Formel VIII. aus.



Zur Darst. von *Cinchomeronsäureanhydrid* (I.) kocht man die S. 10—20 Min. mit der 4-fachen Menge Essigsäureanhydrid und fraktioniert die purpurrote bis dunkelbraune Lsg. im Vakuum. Ausbeute: 86% der Theorie. — Zur Umwandlung in *Benzalmerid* (II.) wurden 10 g Anhydrid mit 12 g Phenylessigsäure geschm., 0,4 g K-Acetat hinzugegeben und der Kolben dann in ein auf 250° erhitztes Ölbad versenkt. Nach Beendigung der etwa 10 Min. dauernden CO_2-Entw. muß die Rk. sofort unterbrochen werden, da sonst eine sich durch erneute Gasentw. verratende Zers. eintritt. Das aus wenig Methylalkohol umkristallisierte und mittels NH_3 von einer sauren Verunreinigung befreite Benzalmerid (Ausbeute: 16% der Theorie) bildet silbergraue, bei 178—180° schm. Kristalle; swl. in W., leichter in Holzgeist; sll. in A., Bzl., Essigester; unl. in NH_3, ll. in fixen Alkalien und verd. HCl mit gelber Farbe. — Chlorhydrat. Gelbe, gestreckte Blättchen. — Pt-Salz. Gelbe, feinkristallin. M. — Durch ½-stdg. Kochen mit Na-Methylatlsg. wird Benzalmerid in *1,3-Diketo-2-phenyl-2,3-dihydro-6-pyrinden* (IV.) umgelagert. Ausbeute: Bis 80% der Benzalverb. Dunkelblauviolette, 1 Mol. H_2O enthaltende Nadeln aus viel W.; zers. sich beim Schmelzen; zll. in Nitrobenzol mit grünlichblauer, in A. mit violetter Farbe; wl. in W.; Lsg. in konz. H_2SO_4 purpurrot. — Chlorhydrat, $C_{14}H_9O_2N \cdot HCl$ + H_2O. Ziegelrote Nadeln aus verd. HCl; verliert bei 100° HCl. — Das K- und Na-Salz scheiden sich beim Eindampfen der alkal. Lsgg. in karminroten Prismen ab. — Ba-Salz, $(C_{14}H_8O_2N)_2Ba$ + $2H_2O$. Karmoisinrote Nadeln, die sich bei längerem Erhitzen auf 100° violett färben. — Ag-Salz, $C_{14}H_9NO_2Ag$. Karmoisinroter, flockiger Nd. — Beim Erwärmen des Benzalmerids mit 1½ Tln. 33%ig. KOH entsteht eine olivgrüne Lsg., aus welcher Essigsäure die *4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäure* (V.) in viereckigen Blättchen vom F. 187—188° (unter Zers.) fällt. Ausbeute ca. 75% des Benzalmerids. Die S. ist in W. unl., in verd. SS. mit gelber Farbe viel leichter l. — Chlorhydrat. Citronengelbe Oktaeder und Prismen; F. 225—260° unter Gasentw. und Rotfärbung. — Pt-Salz. Gelbe Nadelbüschel. — Ag-Salz, $C_{14}H_{10}O_3NAg$. Gelbliche Flocken. — Bei der Einw. von Brom auf eine Eg.- oder Chlf.-Lsg. der S. fallen ziegelrote Nadeln aus, die beim Trocknen an der Luft fraisefarben und dann gelb werden. Bei 100° entsteht die gelbe Verb. fast momentan; sie ist das bei 179° schm. Bromhydrat der S. — Das *4-Phenacetylpyridin-3-carbonsäureamid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_5H_3N \cdot CO \cdot NH_2$, erhält man durch 3-stdg. Erhitzen von 2 g Benzalmerid mit 20 ccm höchst konz. alkoh. NH_3 auf 100° zu etwa 60%. Glasglänzende Prismen aus W.; F. 205—206° unter Gasentw.; wl. in W.; ll. in A. — Pt- und Au-Salz. Citronengelbe, kristallin., in W. sll. Ndd. — In KOH u.

Essigsäure ist das Amid ll.; HCl ruft eine im Überschuſs wieder l. Fällung hervor. — Zum *Benzalmerimidin* (VL) gelangt man durch starkes Eindampfen einer salzsauren Lg. des soeben beschriebenen Amids, Fällen mit NH_3 und Umkristallisieren aus Chlf. Blättchen; F. 234—236°; wl. in A., Aceton, Lg., Bzl.; 0,2 g l. sich in ca. 850 ccm sd. W.; l. in stark verd. HCl, sowie verd. KOH; ll. in 50%ig. Essigsäure u. in Eg. — Chlorhydrat. Gelbe Nadeln, die von W. zerlegt werden. — Pt-Salz. Hellockerfarbige Kriställchen. — Durch 2-stdg. Erhitzen mit HJ vom Kp. 127° und rotem Phosphor auf 150° wird Benzalmerid zur *4-β-Phenäthylpyridin-3-carbonsäure* (VII.) reduziert. Gezähnte, zugespitzte Blättchen; F. 156—157°; 0,3 g l. sich in ca. 25 ccm h. W.; unzers. destillierbar; ll. in verd. HCl. — Pt-Salz. Hellfraisefarbene Nädelchen. — Dichromat. Orangegelbes Kristallpulver. — Pikrat. Kanariengelbe Nädelchen; sintert bei 154—156°, schm. bei 166—167°. — Ag-Salz, $C_{14}H_{12}O_2NAg$. Kristallin. Nd. — Ba-Salz. Pfeilschwanzförmige, in W. ll. Kristalle. — Cu-Salz. Himmelblauer, mikrokristallin. Nd.; wird beim Trocknen violett. — Beim Dest. mit Kalk liefert die S. ein grünes, unangenehm riechendes Öl, das in verd. HCl ll. ist. Kocht man diese Lg., bis die Dämpfe geruchlos entweichen, übersättigt mit KOH u. destilliert mit Wasserdampf, so erhält man *4-β-Phenäthylpyridin*, $C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, zu 40% der angewandten Carbonsäure; auch durch 5-stdg. Erhitzen der S. mit Eg. + Acetanhydrid auf 230° erfolgt die CO_2-Abspaltung. Kristallin. M.; F. 69—71°. — Pt-Salz, $(C_{13}H_{13}N)_2H_2PtCl_6$. Crêmefarbige, mikrokristallin. Nd.; färbt sich bei 205° dunkel, schm. bei 214—215° unter Gasentw.; fast unl. in W. — Au-Salz, $C_{13}H_{13}N \cdot HAuCl_4$. Goldglänzende, gezähnte Blätter; F., bei raschem Erhitzen, 183—185°; bei 215° tritt stärkere Gasentw. ein. — Pikrat. Citronengelbe Nadeln; F. 162—163°; schäumt bei 230° auf. — Die Oxydation der Base mit $KMnO_4$ ergab *Benzoesäure* und *Isonikotinsäure*, $C_5H_4N(COOH)_\gamma$, welche Vf. in rhombischen Blättchen erhielt, die im geschlossenen Röhrchen bei 309—310° schm. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2137—49. 11/6. [9/5.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Herm. Kusel, *Isocarbostyrilderivate mit m-substituiertem Benzolkern*. Vf. hat den Ester des β-Äthoxyphtalylglycins der GABRIELschen Synthese unterworfen (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 980; C. **1900**. I. 1018) und bei Behandlung mit Na-Alkoholaten im geschlossenen Gefäls bei 100° zunächst ein Na-Salz des 6- (oder 7-) Oxalkyl-(4)-oxyisocarbostyril-(3)-carbonsäureesters erhalten:



$$RO \cdot C_6H_3 \begin{cases} CO\text{———}NH \\ C(ONa)=C \cdot CO_2R \end{cases} \quad \text{(I.)}$$

oder

$$RO \cdot C_6H_3 \begin{cases} C(ONa)=C \cdot CO_2R \\ CO\text{———}NH \end{cases} \quad \text{(II.)}$$

Beim Kochen der aus seiner wss. Lg. durch verd. Säuren oder Salmiak abgeschiedenen Verb. $RO \cdot C_9H_3(OH)_2(CO_2R)N$ mit HBr oder HJ wird die Oxalkylgruppe verseift und die Carboxylgruppe abgespalten; es hinterbleibt ein sehr leicht hydrolisierbares halogenwasserstoffsaures Salz des 1,4,6- (oder ,7-) Trioxyisochinolins:

$$HO \cdot C_6H_3 \begin{cases} CO\text{—}NH \\ CO\text{—}CH_2 \end{cases} \text{(Ia.)} \quad \text{oder} \quad HO \cdot C_6H_3 \begin{cases} CO\text{—}CH_2 \\ CO\text{—}NH \end{cases} \text{(IIa.)}.$$

Letzteres liefert durch Oxydation ein dem *Carbindigo* (vergl. GABRIEL und COLMAN, l. c.) in allen Eigenschaften durchaus ähnliches und darum als Dioxycarbindigo bezeichnetes Prod.:

$$HO \cdot C_6H_3 \begin{cases} CO \cdot NH \\ CO \end{cases} > C=C < \begin{cases} NH \cdot CO \\ CO \end{cases} > C_6H_3 \cdot OH.$$

Bei der Reduktion mittels HJ und rotem P geht das Trioxyisochinolin in *1,6-(oder ,7-) Dioxyisochinolin* über:

$$HO\cdot C_6H_3\begin{cases}CO-NH\\CH=CH\end{cases}\ (Ib.)\ \text{oder}\ HO\cdot C_6H_3\begin{cases}CH=CH\\CO-NH\end{cases}\ (IIb.),$$

das, mit $POCl_3$ unter Druck erhitzt, das entsprechende Dichlorisochinolin, über Zn-Staub destilliert aber Isochinolin, C_9H_7N, gibt. Ob der Substituent im Benzolkern in 6- oder 7-Stellung steht, d. h. ob die Formeln I., Ia. u. Ib. oder II., IIa. und IIb. gelten, hat sich noch nicht entscheiden lassen.

Der β Äthoxyphtalylalaninester liefert durch Behandlung mit Na-Alkoholat u. Fällung der wss. Lsg. des entstandenen Na-Salzes mit verd. Säuren oder Salmiak 6- (oder 7-) Äthoxy-(4)-oxy-(3)-methylisocarbostyril, aus dem beim Kochen mit HJ (3)-Methyl-1,4,6- (oder ,7) -trioxyisochinolin wird.

I. β-Äthoxyphtalylglycinester. Erhitzt man molekulare Mengen β-Äthoxyphtalsäureanhydrid mit Glykokoll auf 140°, so erhält man *β-Äthoxyphtalylglycin*, $C_2H_5O\cdot C_6H_3(CO)_2N\cdot CH_2\cdot COOH$; farblose, flache Stäbchen (aus W.), F. 179°; sll. in W. und Aceton, ll. in A., wl. in Bzl., Xylol; unl. in PAe. u. Lg. — Der daraus gewonnene *Äthylester*, $C_{14}H_{15}O_5N$, bildet farblose Nadeln (aus A.), F. 118°; l. in Ä., A., Chlf., Aceton, Bzl., unl. in Lg. u. PAe. — Werden 10 g dieses Esters in 45 ccm A. gelöst, mit einer Lsg. von 1 g Na in 20 ccm A. versetzt und ca. 2½—3 Stdn. im geschlossenen Gefäße im Wasserbade erhitzt, so läßt sich nach Zusatz von NH_4Cl-Lsg. oder verd. S. *6- (oder 7-) Äthoxy-(4)-oxyisocarbostyril-(3)-carbonsäureäthylester*, $C_{14}H_{15}O_5N$, isolieren (vergl. I. u. II.); farblose Nadeln (aus A. oder viel W.), Zers. bei ca. 233°; ll. in Aceton und Eg., unl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf. und NH_3.

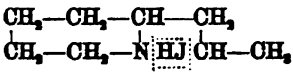
In analoger Weise lagert sich der β-Äthoxyphtalylglycinäthylester in methylalkoh. Lsg. mittels Na-Methylat bei 100° in *6- (oder 7-) Methoxy-(4)-oxyisocarbostyril-(3)-carbonsäuremethylester*, $C_{13}H_{11}O_5N$, um; farblose Nadeln (aus Methylalkohol), die bei ca. 248° dunkelrot und fl. werden. Löslichkeitsverhältnisse analog der soeben beschriebenen Äthylverb. Verseift man diese Umlagerungsprodd. durch Kochen mit der fünffachen Menge HBr (D. 1,49), so bildet sich unter Abspaltung von Bromalkyl und CO_2 ein ziegelrotes Bromhydrat, das beim Behandeln mit W. leicht die S. verliert und in *1,4,6- (oder ,7-) Trioxyisochinolin* (vergl. Ia. u. IIa.) übergeht; mattrote, spitze Nadeln (aus W.), bei 300° noch nicht schm.; l. in A. u. Eg., unl. in Ä., Bzl., Lg. und PAe. Es ist ll. in Alkalien, und diese Lsg. gibt nach Zusatz von Säuren Dioxycarbindigo. — Schneller bildet sich obige Trioxyverb. mittels HJ (D. 1,7), gleichfalls unter intermediärer B. eines gelblichen Trioxyisochinolinjodhydrats.

Wird Trioxyisochinolin mit P und HJ im Bombenrohr 3 Stdn. lang auf 185° erhitzt und das entstandene Jodhydrat mittels w. H_2O zers., so erhält man *6- (oder 7-) Oxyisocarbostyril* (Ib. oder IIb); farblose Nadeln (aus W.), F. 270°; l. in A., wl. in Aceton, unl. in Ä., Lg., PAe., Bzl. u. Chlf., gibt, mit Zinkstaub erhitzt, *Isochinolin*. — Erhitzt man 6- (oder 7-) Oxyisocarbostyril mit $POCl_3$ 4 Stdn. auf 165° im Rohr, gießt die erkaltete Lsg auf Eisstücke und destilliert den ausgeschiedenen Nd. im Dampfstrom, so geht *1,6- (oder ,7-) Dichlorisochinolin*, $C_9H_5NCl_2$, über; feine Nadeln, F. 95,5—96°, l. in allen üblichen Lösungsmitteln, unl. in Alkalien; gibt gelbe, kristallisierte Au- u. Pt-Salze. — Durch Zusatz von h., salzsaurer H_2O_2-Lsg. zu einer h., 10%, salzsauren Lsg. von 1,4,6- (oder ,7-) Trioxychinolin, resultiert der amorphe, tiefdunkelrote Nd. das *Dioxycarbindigo* (Formel s. im theor. Teil), der kristallisiert nur durch Erhitzen einer schwefelsauren Lsg. des Trioxyisochinolins von ganz bestimmter Konzentration auf 165—170° zu erhalten ist; rote Nadeln, bei 300° noch nicht geschmolzen; l. in Alkalien und NH_3 mit violetter Farbe.

II. β-Äthoxyphtalylalaninester. Durch Kondensation von 145—150° w.

β-Äthoxyphtalsäureanhydrid mit Alanin gewinnt man *β-Äthoxyphtalylalanin*, $C_2H_5O \cdot C_6H_3(CO)_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, Plättchen (aus W.), F. 146°, l. in allen üblichen Solvenzien außer in Lg. und PAe. — Der durch Veresterung erhaltene *β-Äthoxyphtalylalaninäthylester*, $C_{15}H_{17}O_5N$ (Stäbchen, F. 78°; unl. in Lg. und PAe.) gibt, in äthylalkoh. Lsg. mit Na-Äthylat 2½—3 Stdn. auf 100° im geschlossenen Rohr oder Kupfergefäfs erhitzt, nach Zusatz von NH_4Cl-Lsg. oder verd. Säuren *6-* (*oder 7-*) *Äthoxy-(3)-methyl-(4)-oxyisocarbostyril*, $C_{12}H_{13}O_3N \cdot H_2O$, kristallinisch, verliert beim Erwärmen über 100° H_2O und wird lederartig, zers. sich unter Schäumen gegen 285°. Es ist unl. in Ä., Lg., PAe. und NH_3, ll. in fixen Alkalien. — Erwärmt man diese Verb. mit HJ (D. 1,7) im Rückflufskölbchen ca. 1 Stde. über kleiner Flamme, so erhält man ein gelbliches Jodhydrat, das mit W. die S. leicht abgibt und *(3)-Methyl-1,4,6-* (*oder ,7-*) *trioxyisochinolin*, $C_{10}H_9O_3N$, liefert; linealförmige Plättchen (aus W.) Zers. gegen 240°, l. in Methylalkohol, A., Eg. und Aceton, ferner in Alkalien und NH_3, kaum l. in Essigester und Bzl., unl. in Lg. u. PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1971—79. 28/5. [30/4.] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

K. Löffler, *Derivate des α-Pikolyl- und α-Pikolylmethyl-Alkins.* II. Teil. *Ein Beitrag zur Kenntnis der Coniceïne.* Vf. gibt eine Literaturübersicht über Conhydrin und Coniceïne und berichtet über seine Verss., Pipekolylmethylalkin, das zwei asymmetrische C-Atome enthält, in die vier aktiven Komponenten zu spalten, was nicht gelang. Er prüfte dann die dem Conhydrin verwandten, im Titel genannten Alkamine auf das Verhalten ihrer jodhaltigen Basen bei der Abspaltung von HJ (vgl. LELLMANN, LIEBIGS Ann. **259**. 200 u. LÖFFLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 161; C. **1904**. I. 671). Pipekolylmethylalkin gibt mit rauchender HJ zwei verschiedene jodhaltige Basen, wahrscheinlich die beiden möglichen racemischen Formen, welche durch verschiedene Löslichkeit in HJ trennbar sind. Das Jodid des Pipekolylalkins gab bei der HJ-Abspaltung keine leicht flüchtige coniceïnähnliche Base, das in HJ leichter lösliche Jodhydrat des jodierten Pipekolylmethylalkins gab in geringer Menge eine Base vom Kp. 158—161°, das in HJ schwerer lösliche Jodhydrat in überwiegender Menge eine tertiäre, gesättigte Base (Kp. 150 bis 154°), welche als die optisch-inaktive Form des ε-Coniceïns angesehen werden darf. [Es ist dies ein Fall intramolekularer Alkylierung, welcher zu einem dicyklischen System (siehe nebenstehend) führt.] Die beiden aus Pipekolylmethylalkin entstehenden Basen müssen gleiche Konstitution haben und stereoisomer sein; bei ihrer Darst. durch Entziehung von HJ entstehen beide Formen, durch Abspaltung von Wasser nur eine Form. — Die Base aus dem schwerer löslichen Jodhydrat (Kp. 150—154°) ist mittels der verschiedenen Löslichkeit ihrer d-weinsauren Salze zerlegbar, das schwerer lösliche Salz gibt eine rechtsdrehende, der Sirup eine linksdrehende Base. Der F. (171°) des Goldsalzes der inaktiven Base steigt bei dem Goldsalz der rechtsdrehenden Base auf 178° und ist dann derselbe wie der von LELLMANN für das Goldsalz des aktiven ε-Coniceïns angegebene. Weiter findet man beim Vergleich von dem aus Conhydrin durch direkte Entziehung von W. gewonnenen α-Coniceïn (Kp. 158°) — wenn, was wahrscheinlich ist, Pseudoconhydrin die Isoform des Conhydrins ist, so müfste aus ersterem nach beiden Methoden nur α-Coniceïn entstehen — u. dem aus Jodconiin dargestellten ε-Coniceïn (Kp. 151—152°) mit den beiden aus Pipekolylmethylalkin dargestellten Coniceïnen I. (Kp. 158—161°) u. II. (Kp. 150 bis 154°) gröfste Ähnlichkeit von ihren u. ihrer Salze Eigenschaften. Die weitgehende Übereinstimmung der aus dem Conhydrin und der aus dem Pikolylmethylalkin erhaltenen Coniceïne — man erhält chemisch identische und nur aus Conhydrin



optischaktive Prodd. — macht die chemische Identität von Conhydrin u. Pseudoconhydrin mit Pipekolylmethylalkin sehr wahrscheinlich.

Experimeteller Teil. *Bromid des Pipekolylalkins*, ($C_7H_{14}BrN$) = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, dargestellt aus Pipekolylalkin, rauchender HBr und rotem P bei 125°; leichtflüssiges Öl, stark basisch; Kp. 152—158°; sehr unbeständig; verwandelt sich beim Stehenlassen unter Wärmeentw. bald in ein festes Harz. — Chlorhydrat; hygroskopische Nadeln, F. 148°. — Au-Salz; rote Tafeln aus A.; schm. in h. W. — Pikrat der Base; Blättchen aus A., F. 228°. — *Jodid des Pipekolylalkins*, ($C_7H_{14}JN$) = $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2J$. Aus α-Pipekolylalkin, rauchender HJ und rotem P bei 140 bis 150°; voluminöse Kristallmasse, F. 162—163°. — *Chlorid des Pipekolylalkins*, $C_7H_{14}NCl$, farbloses unangenehm riechendes Öl, leichter als W. (im Gegensatz zum Bromid und Jodid). — Chlorhydrat. Durch Kochen der wss. Lsg. des Jodhydrats mit AgCl; Nadeln, ll. in W. und A.; sintert bei 148°; F. 149,5°. — Au-Salz; mkr. Kristalle, ll. in A., wl. in W. F. 110,5°. — *Pikolylmethylalkin*, Kp_{20}. 122°. — *Jodid des Pipekolylmethylalkins;* aus Pipekolylmethylalkin, rauchender HJ u. rotem P bei 140°; grofser Druck im Rohr, nebenbei bildet sich Phosphoniumjodid. Die in kochendem W. gel. und vom P filtrierten Kristalle fallen beim Erkalten zum Teil wieder aus und sind das schwerer lösliche Jodhydrat (F. 163°); *freie Base* schweres gelbliches, unangenehm riechendes Öl, wl. in W., ll. in A. und Ä. — Das Filtrat des Jodhydrats scheidet bei sehr starkem Eindampfen das leichter lösliche Jodhydrat ab; Nadeln, F. 161°; *freie Base*; schweres, gelbliches, unangenehm riechendes Öl.

Die beiden Jodhydrate gaben beim Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 100° Öle. *Base* II. $C_8H_{15}N$ (identisch mit ε-Coniceïn), aus dem schwerer l. Jodhydrat; farblos, leichtfl., Kp. 151—153°; in k. W., leichter l. als in h. — Chlorhydrat, sehr leicht zerfliefsliche Nadeln. — Pikrat. Nadeln, F. 221—222° unter Zers. — Au-Salz, ll. in h. W., A., unl. in Ä.; F. 172—173° nach vorherigem Sintern. — Pt-Salz, ll. — *Jodmethylat*, $C_8H_{15}N \cdot CH_3J$, weifses, kristallinisches Pulver, ll. in W. u. A.; zers. sich beim Trocknen bei 100°; F. 185—186°. — *Jodäthylat*, voluminöse Kristallmasse, ll. in A.; F. 176—177°; Pt-Salz des Jodäthylats, gitterförmige Nadeln, F. 198—200° unter Zers. — *Base* I. $C_8H_{15}N$ (inaktive Form des α-Coniceïns); Kp. 158 bis 162°; leicht flüchtig, riecht coniinartig, in k. W. leichter l. als in h. — Chlorhydrat; sehr zerfliefsliche Nadeln. — Au-Salz, F. 183—184°. — Pikrat; F. 222° unter Zers.

Abspaltung von Wasser aus Conhydrin und α-Pipekolylmethylalkin durch rauchende HCl. Beim Erhitzen der beiden mit rauchender HCl auf 200° (wegen des hohen Druckes darf man höchstens 20 g für einen Vers. verwenden) entstanden ölige Basen, welche nach dem Trocknen durch metallisches K mit äther. Pikrinsäurelsg. ein kristallinisches Pikrat und in dessen Mutterlauge ein öliges Pikrat geben. Die Base im öligen Pikrat ist β-Coniceïn (F. 223—224°). Bei Zerlegung des kristallisierten Pikrats, zuerst mit HCl und dann mit NaOH, entstanden eine aktive (Kp. 154—158°) u. eine inaktive (Kp. 157—159°) Base, letztere identisch mit der inaktiven Form von α-Coniceïn. *Aktives α-Coniceïn.* Kp. 157 bis 159°; wl. in k. W., unl. in h. W.; leicht flüchtig, riecht coniinartig; $d_4^{15,5}$ = 0,891, dreht die Polarisationsebene nach rechts $[\alpha]_D$ = +18,4. — Chlorhydrat, leicht zerfliefslich. — Au-Salz, gelbe Nadeln, F. 190—191°, zeigt von 170° an Tröpfchenbildung. — $HgCl_2$-Salz. Flimmernde Kristalle, wl. in W., F. 220—221° unter Zers. — *Jodäthylat*, ll. in W. u. A., F. 170—171°. — Pt-Salz; F. 210° nach vorheriger Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1879—99. 28/5. [7/4.] London. Univ.-College.) BLOCH.

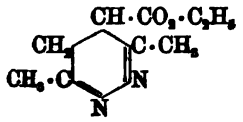
Nathan Lévy, *Anbau der Cocapflanze und Gewinnung des Cocains in Peru.* Nach einem Überblick über die Kultur der Cocapflanze bespricht Vf. die Gewinnung

des Cocains, die früher in Europa vorgenommen wurde, infolge der grofsen unvermeidlichen Verluste der Blätter an Alkaloid auf dem Transporte jetzt aber sofort an Ort und Stelle vor sich geht. Schon beim Trocknen verlieren die Blätter bis 50% ihres Cocaingehaltes, so dafs sie jetzt ganz frisch zur Verarbeitung kommen. Man weicht sie zuerst mit einer Sodalsg. von 10—12° Bé. ein, läfst sie dann 5—6 Tage mit PAe. stehen, indem man die PAe.-Lsg. schrittweise durch Berührung mit unausgelaugten Blättern möglichst anreichert. Man schüttelt dann die PAe.-Lsg. mit verd. S. aus und fällt aus dieser Lsg. Cocain durch Soda, filtriert über Asbest und hat so das Rohcocain, das erst aus Ä., dann aus starkem A. umkristallisiert und schliefslich in das Chlorhydrat übergeführt wird. (Revue générale de Chimie pure et appl. 7. 213—18. 15/5. Lima-Peru.) Woy.

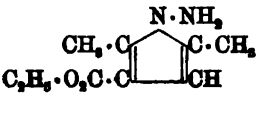
Emil Abderhalden u. **Peter Bergell**, *Zur Kenntnis des Epinephrins (Adrenalins).* Bezüglich der empirischen Formel des Adrenalins besteht eine verschiedenartige Auffassung zwischen Abel u. Pauly; ersterer tritt für die Zus. $C_{10}H_{13}O_3N \cdot {}^1/_2H_2O$, letzterer für $C_9H_{13}O_3N$ ein. Die Vff. haben nun gefunden, dafs bei der zur Herst. des Adrenalins benutzten Methode von Abel stets eine geringe Zers. der Substanz stattfindet, die vermieden wird, wenn man bei der Darst. eine Oxydation der freien Basen ausschliefst. Dem so erhaltenen Prod. kommt dann auch ein höherer C-Gehalt, als es durch die Formeln von Abel und Pauly bedingt wird, zu. Der Zersetzungspunkt der neuen Verb. liegt höher [216° (korr.)] als bisher in der Literatur angegeben ist. Auch die Lsg. ihres Chlorhydrats zeigt eine gegenüber den bisher angewandten Präparaten erhöhte Haltbarkeit. Die Vff. schliefsen sich bezüglich der Zus. des Adrenalins der Ansicht von Pauly an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. 2022—24. 28/5. [9/5.] Berlin. I. chem. Inst.) Hönigsberger.

G. Korschun, *Die Einwirkung von Hydrazin auf Diacetopropionsäureester.* Der *α,β-Diacetopropionsäureester* $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, reagiert mit *Hydrazin* lediglich als Diketon, nicht als *β*-Ketosäure. Nach Analogie mit Diacetobernsteinsäureester sollte die Einw. von Hydrazin je nach den Versuchsbedingungen zu einem Pyridazinderivat (Formel I.) oder einem Aminopyrrolderivat (Formel II.) führen. Nach den Verss. des Vf. entsteht jedoch aus Hydrazinhydrat und dem Diketoester in alkohol. Lsg. neben dem Pyridazinderivat in nicht ganz unbeträchtlicher Menge ein Furfuranderivat (Formel III.).

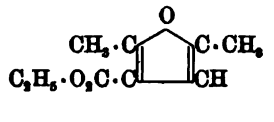
I.



II.

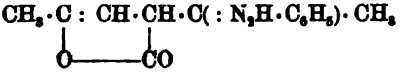


III.

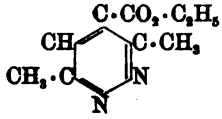


Bei der Einw. von *Phenylhydrazin* liefert der Diketoester das Dihydrazon $CH_3 \cdot C(:N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH[C(:N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und daneben einen Ester, aus welchem durch Verseifung eine Säure $C_{13}H_{14}O_2N_2$ erhalten wurde. Die Konst. dieser Säure ist noch nicht sicher ermittelt, vielleicht ist sie durch die Laktonformel (IV.) zum Ausdruck zu bringen.

IV.



V.



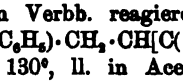
Der *3,β-Dimethyl-4,5-dihydropyridazin-4-monocarbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_2N_2$

(s. Formel I.), löst sich zwar in wss. Salzsäure, ist aber so schwach basisch, daſs er aus saurer Lsg. durch Ä. extrahiert werden kann. Durch Oxydation mit salpetriger Säure wird er in *3,6-Dimethylpyridasin-4-monocarbonsäureäthylester*, $C_9H_{12}O_2N_2$ (s. Formel V.), (F. 54,5—55°, unter vermindertem Druck unzers. destillierbar), übergeführt. — *1,4-Dimethylfuran-2-monocarbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_3$ (s. Formel III.), wurde nicht in reinem Zustande isoliert, aber durch Verseifung zur Dimethylfurancarbonsäure (F. 135—135,5°) charakterisiert. Ein zweites neutrales Nebenprod. der Rk. zwischen Diacetopropionsäureester und Hydrazin lieſs sich ebenfalls nicht rein erhalten und lieferte bei der Verseifung eine *Säure*, der vielleicht die Formel $(C_7H_9N \cdot CO_2H)_n$ zukommt.

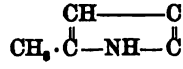
Läſst man Diacetopropionsäureester in alkoh. Lsg. mit essigsaurem Hydrazin reagieren, so entsteht glatt der *1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester*, $C_9H_{14}O_2N_2$ (s. Formel II.) (Kristalle vom F. 87—88°, ll. auſser in Lg., PAe.; gegen Luftsauerstoff beständig). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2183—92. 11/6. [21/5.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst.) PRAGER.

G. Korschun, *Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester*. Die genannten Verbb. reagieren in äther. Lsg. glatt unter B. des *Dihydrazons* $CH_3 \cdot C(:N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH[C(:N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Kristalle aus A., Zersetzungspunkt 130°, ll. in Aceton, Essigester, Chlf., Bzl., wl. in A., Lg., unl. in Ä., PAe.).

Bei der Rk. zwischen 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und 1 Mol.-Gew. Diketoester in alkoh. Lsg. wurde ein Öl erhalten, welches durch die verseifende Wirkung alkoh. Kalilauge in eine kristallinische *Säure* $C_{12}H_{14}O_2N_2$ übergeführt wurde. Diese Säure schmilzt unter Zers. bei 210°, bei langsamem Erhitzen zersetzt sie sich allmählich oberhalb 193°; sie ist ll. in Essigester, Aceton, A., wl. in Chlf., Bzl., unl. in Ä., PAe. Das Ag-Salz hat die Zus. $C_{12}H_{15}O_2N_2 \cdot Ag + H_2O$, bei 125° getrocknet die Zus. $C_{12}H_{15}O_2N_2 \cdot Ag$. Dieselbe Verb. läſst sich auch aus dem Prod. der Rk. von essigsaurem Phenylhydrazin auf Diacetopropionsäureester gewinnen. Die Säure ist auffallend schwer l. in Alkalien; vielleicht ist ihr die nebenstehende Laktonkonstitution zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2192—95. 11/6. [21/5.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst.) Prager.

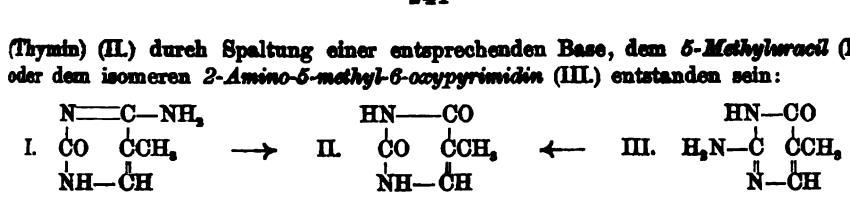


G. Korschun, *Synthese des Methylesters der 2,5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure*. A. HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1474) hat den Äthylester der 2,5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure (siehe nebenstehende Formel) durch Einwirkung von NH_3 auf Chloraceton und Acetessigester erhalten. Der Vf. hat auf ähnliche Weise den *Methylester der 2,5-Dimethylpyrrol-3-monocarbonsäure*, $C_8H_{11}O_2N$ (Kristalle aus A., F. 119,5°, Kp_{15}. 170), dargestellt. Während HANTZSCH den Reaktionsverlauf durch Annahme intermediärer B. von Aminocrotonsäureester erklärte, hält der Vf. die intermediäre B. von Diacetopropionsäureester aus Chloraceton und Acetessigester bei Ggw. von NH_3 für wahrscheinlich. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2196—97. 11/6. [21/5.] Erlangen. Pharm.-chem. Inst.) PRAGER.

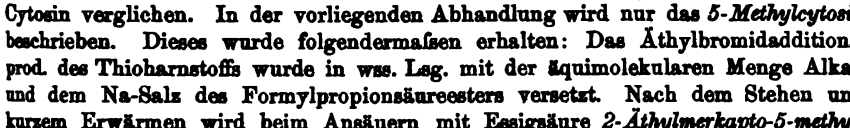


Henry L. Wheeler u. **Treat B. Johnson**, *Untersuchungen über Pyrimidinderivate: 5-Methylcytosin*. (5. Mitteilung.) Vff. haben früher (Amer. Chem. J. **29**. 494; C. **1903**. I. 1310) gezeigt, daſs Cytosin beim Erhitzen mit SS. Uracil gibt. Wenn Uracil in den Nukleïnsäuren als Cytosin enthalten ist, könnte 5-Methyluracil

(Thymin) (II.) durch Spaltung einer entsprechenden Base, dem *5-Methyluracil* (I.) oder dem isomeren *2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin* (III.) entstanden sein:



Vff. haben deshalb diese noch unbekannten Basen dargestellt und mit dem Cytosin verglichen. In der vorliegenden Abhandlung wird nur das *5-Methylcytosin* beschrieben. Dieses wurde folgendermafsen erhalten: Das Äthylbromidadditionsprod. des Thioharnstoffs wurde in wss. Lsg. mit der äquimolekularen Menge Alkali und dem Na-Salz des Formylpropionsäureesters versetzt. Nach dem Stehen und kurzem Erwärmen wird beim Ansäuern mit Essigsäure *2-Äthylmerkapto-5-methyl-6-oxypyrimidin* (IV.) erhalten. Dieses wird durch PCl_5 in *2-Äthylmerkapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin* (V.) übergeführt, das bei Einw. von kons. alkoh. NH_3 *2-Äthylmerkapto-5-methyl-6-aminopyrimidin* (VI.) gibt. Das letztere wird schliefslich durch



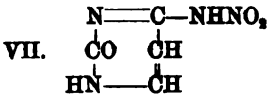
sd. HCl oder HBr unter Abspaltung von Merkaptan in das Halogenwasserstoffsalz des *2-Oxy-5-methyl-6-aminopyrimidins* (*5-Methylcytosin*) (I.) umgewandelt. 5-Methylcytosin kristallisiert aus W. mit $^1/_2 H_2O$, während Cytosin $1 H_2O$ aufnimmt. Die Löslichkeit in W. ist ungefähr fünfmal so grofs, wie beim Cytosin u. 10—12 mal so grofs wie beim Thymin u. Uracil. Durch 20%ig. H_2SO_4 wird es bei 150° leicht in Thymin umgewandelt, so dafs es wahrscheinlich ist, dafs die Base vollständig in Thymin übergeht, falls sie unter den bei andauernder Einw. h. SS. auf Nukleïnsäuren entstehenden Spaltungsprodd. enthalten sein sollte. Zu den charakteristischsten Eigenschaften des 5-Methylcytosins gehört, dafs es basische Salze (2 : 1) bildet. Diese entstehen, wenn eine Lsg. der Base in HCl oder HBr mit überschüssigem NH_3 versetzt wird. Cytosin scheidet sich im analogen Fall als freie Base aus. Mit kons. HCl gibt Cytosin ein Dihydrochlorid, 5-Methylcytosin unter gleichen Bedingungen ein Salz 1 : 1. Die Löslichkeit der Pikrate ist bei beiden Basen gleich. Durch Phosphowolframsäure wird 5-Methylcytosin gefällt, wodurch es sich von der neuen von KUTSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 173; C. **1903**. I. 1417) aus Thymusnukleïnsäure erhaltenen Base unterscheidet.

Ein Versuch, durch Bromieren vom 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin (WHEELER und MERRIAM, Amer. Chem. J. **29**. 484; C. **1903**. I. 1308), Einführung von Cl in die 6-Stellung durch PCl_5, Ersatz beider Halogenatome durch NH_2-Gruppen mittels alkoh. NH_3 u. Spaltung der Merkaptodiaminoverb. zum 2-Oxy-5,6-diaminopyrimidin zu gelangen, führte nicht zu dem gewünschten Resultate. Während das Cl-Atom leicht durch NH_2 ersetzt werden konnte, erwies sich das Br-Atom als fester gebunden. Auch in dem durch Spaltung der Merkaptobromaminoverb. erhaltenen 5-Bromcytosin konnte beim Erhitzen mit wss. NH_3 Br nicht durch NH_2 ersetzt werden. Ein ähnliches Verhalten haben GABRIEL u. COLMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1239; C. **1901**. I. 1279) beim 4-Methyl-6-amino-5-brompyrimidin beobachtet.

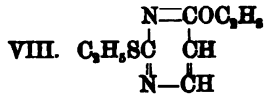
Bei Einw. von HNO_3 auf Cytosin findet Nitrierung statt, das Prod. ist aber kein 5-Nitroderivat, sondern wahrscheinlich das Nitramid (VII.). Die B. ähnlicher Nitramidderivate in der Pyrimidinreihe ist von GABRIEL u. COLMAN (l. c.) beobachtet werden. Die Verss. zur Darst. von Oxydiaminopyrimidinen sollen fortgesetzt worden.

Experimentelles. *2-Äthylmerkapto-5-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_7H_{10}ON_2S$ (IV.).

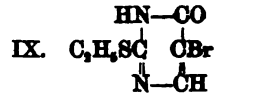
Schlanke Prismen (aus W.), F. 158—159°, sll. in A. — *2-Äthylmerkapto-5-methyl-6-chlorpyrimidin*, $C_7H_9N_2SCl$ (V.). Als Einwirkungsprod. von PCl_5 auf das Oxypyrimidin wird zunächst ein Kristallkuchen erhalten, der wahrscheinlich eine Doppelverb. des Chlorpyrimidins mit $POCl_3$ darstellt. Diese Doppelverb. ist auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. Durch Eiswasser wird die Doppelverb. in das Chlorpyrimidin übergeführt, das sich bei Dest. im Vakuum nicht zers. Farbloses, fast geruchloses, auch in einer Kältemischung nicht erstarrendes Öl. Kp_{17}. 146—147°, Kp_{25}. 157—159°. Auf analoge Weise wurde *2-Äthylmerkapto-6-chlorpyrimidin* dargestellt. Kp_{14}. 135°. — *2-Äthylmerkapto-5-methyl-6-aminopyrimidin*, $C_7H_{11}N_3S$ (VI.), kleine, farblose, sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus 50%ig. A.), F. 96—97°, ll. in A., wl. in W. — *2-Äthylmerkapto-6-äthoxypyrimidin*, $C_8H_{12}ON_2S$ (VIII.) entsteht, wenn in eine auf dem Wasserbade erwärmte alkoh. Lösung des



VII.



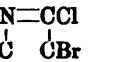
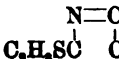
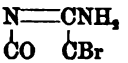
VIII.



IX.

2-Äthylmerkapto-6-chlorpyrimidins NH_3-Gas eingeleitet wird. Öl, Kp_{18}. 137—138°. Löst sich in verd. HCl u. wird aus dieser Lsg. unverändert durch NH_3 ausgefällt. Bei mehrstünd. Kochen mit konz. HCl wird es quantitativ in Uracil (F. 338°) umgewandelt. Daſs dieses Äthoxyderivat kein Zwischenprod. bei der B. des Aminoderivats ist, geht daraus hervor, daſs es bei 4—5stünd. Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 150—175° unverändert bleibt. — Wird 2-Äthylmerkapto-6-aminopyrimidin 3—4 Stdn. lang mit konz. HCl erwärmt, so entsteht *Cytosindihydrochlorid*, $C_4H_5ON_3 \cdot 2HCl$, farblose, flache Prismen. Dieses Salz ist analog dem von Kossel u. Steudel (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 53; C. **1903**. I. 1364) beschriebenen sauren Sulfat. Auf gleiche Weise entsteht aus 2-Äthylmerkapto-5-methyl-6-aminopyrimidin *5-Methylcytosinmonohydrochlorid*, $C_5H_7ON_3 \cdot HCl$, flache Prismen, beginnen bei ca. 270° zu schmelzen u. schmelzen bei 288° unter Aufbrausen, ll. in W. Wird die wss. Lsg. in der Wärme mit überschüssigem NH_3 versetzt, so fällt in Form farbloser, mkr. Nadeln ein *basisches Salz* von der Zus. $(C_5H_7ON_3)_2 2HCl \cdot 3H_2O$. Aus dem Hydrochlorid wird das freie *5-Methylcytosin*, $(C_5H_7ON_3)_2 \cdot H_2O$ (I.) erhalten, indem aus der wss. Lsg. HCl durch $AgSO_4$, überschüssiges Ag durch H_2S, H_2SO_4 durch $Ba(OH)_2$ und der Überschuſs des letzteren durch CO_2 gefällt werden. Scheidet sich beim Einengen der wss. Lsg. in Form kleiner, farbloser, prismatischer Kristalle aus. Gibt bei ca. 100° H_2O ab und schmilzt bei 270° unter Aufbrausen (50° niedriger, als Cytosin). 100 Tle. W. lösen bei 25° 4,5 Tle. $AgNO_3$ fällt aus der wss. Lsg. weiſsen, gelatinösen Nd., l. in überschüssigem NH_3 u. in HNO_3. Die ammoniakal. Lsg. wird beim Kochen nicht reduziert. $HgCl_2$ gibt in verd. Lsgg. weiſsen Nd., der sich beim Erwärmen löst und beim Abkühlen wieder ausscheidet. Phosphowolframsäure gibt weiſsen in verd. SS. unl. Nd. Bei Verss. zur Darst. eines Dihydrochlorids wurde ein *wasserhaltiges Monohydrochlorid*, $C_5H_7ON_3 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, erhalten. Kleine, durchscheinende Prismen oder Rhomboeder. Werden konz. Lsgg. der Base und des wasserhaltigen Monochlorids in den Verhältnissen 2 : 1 oder 3 : 1 gemischt, so entsteht in beiden Fällen das *basische Hydrochlorid*, $(C_5H_7ON_3)_2HCl \cdot H_2O$, feines Kristallpulver, sintert bei ca. 295° und zers. sich unter Aufbrausen bei 319—320°. — *Acetyl-5-methylcytosin* entsteht beim Auflösen der Base in Essigsäureanhydrid. Nadeln (aus W.). Schmilzt nicht unterhalb 290°, gibt aber schon bei 250° Zeichen der Zers. — *5-Methylcytosinpikrat*, hellgelbe, nadelförmige Prismen. Beginnt bei 250—255° sich zu zers. und zers. sich vollständig unter Aufbrausen bei 286°. 100 Tle. W. lösen 0,07 Tle. des Salzes. *Chlorplatinat*, kleine, orangefarbige Rosetten, ll. in W.

2-Äthylmerkapto 5-brom-6-oxypyrimidin, $C_6H_7ON_2SBr$ (IX.). B. 2-Äthylmerkapto-6-oxypyrimidin wird in eisessigsaurer Lsg. mit der äquimolekularen Menge Br versetzt. Farblose, nadelförmige Prismen (aus A.), F. 189° (unter Aufbrausen), wl. in W., l. in A. Wird durch Kochen mit HCl in 5-Bromuracil (WHEELER u. MERRIAM l. c.) übergeführt, das beim Erhitzen mit wss. NH_3 auf 180° 5-Aminouracil gibt. Dieses wurde durch das Pikrat (BEHREND u. GRÜNWALD, LIEBIGS Ann. **309**. 258; C. **1900**. I. 21) identifiziert. — *2-Äthylmerkapto-5-brom-6-chlorpyrimidin*, $C_6H_6N_2S \cdot ClBr$ (X.), weiche, farblose Platten, F. ca. 27°. — *2-Äthylmerkapto-5-brom-6-aminopyrimidin*, $C_6H_8N_3SBr$ (XI.), entsteht aus der Chlorobromverb. durch 4stündiges

X.  XI.  XII. 

Erhitzen mit alkoh. NH_3 auf 160°. Farblose Prismen (aus A.), F. 123—124°, ll. in h., wl. in k. A.; swl. in h. W. — *5-Bromcytosin*, $C_4H_4ON_3Br$ (XII.). B. Die Merkaptobromverb. wird 4—5 Stunden lang mit HCl gekocht und die h. wss. Lsg. des entstandenen Hydrochlorids mit überschüssigem konz. NH_3 versetzt. Büschel nadelförmiger Prismen, zers. sich schnell oberhalb 235°. — *Nitrocytosin*, $C_4H_4O_3N_4$ (VII.). B. Wasserfreies Cytosin wird mit HNO_3—H_2SO_4-Gemisch einige Minuten lang auf 85° erhitzt. Farblose, kleine Nadeln, bräunt sich bei ca. 280° u. zers. sich schnell oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Swl. in W., ll. in konz. NH_3. Bei Verss., die Verb. mit Sn und HCl zu reduzieren, wurden nur amorphe Zersetzungsprodd. erhalten. (Amer. Chem. J. **31**. 591—606. Juni. [1/2.] New-Haven. Conn.) ALEXANDER.

Carlo Foà, *Über die chemische Natur des Histons und über die Proteïde, aus denen es extrahiert wird.* (Vergl. Vf. Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 342; C. **1904**. I. 1614.) Ein Vergleich der Rkk. des *Histons* mit denen von *Acidalbumin*, *Proto-*, *Deutero-* und *Heteroalbumose* sowie *Ovoproteïnen* zeigt, daſs das Histon viele Rkk. mit diesen gemeinsam hat und keine spezifische Rk. besitzt. Höchst wahrscheinlich ist daher auch das Histon nur ein Verdauungsprod. eines Proteïns, das normal an das Nukleïn als Nukleoproteïd gebunden ist und durch Einw. von HCl auf dieses Proteïn unter B. eines den Acidalbuminen analogen Prod. entsteht. Das Histon ist ein künstliches Prod., der Name *Nukleohiston* hat daher keine Berechtigung, und als Histon ist ein aus Nukleoproteïden durch HCl gewonnenes Proteïn zu bezeichnen. Wie die anderen Nukleoproteïde lieſs sich auch das Histon der Thymusdrüse bei der 48-stündigen peptischen salzsauren Verdauung zum Teil in *Proteosen*, zum Teil in *Peptone* umwandeln. Ferner läſst es sich aus den kernlosen roten Blutkörperchen durch Einw. von verd. HCl gewinnen. Die Frage der Lokalisierung der Proteïde ist nach Vf. entgegen HUISKAMP noch nicht als gel. zu betrachten und die chemische Zus. des Kerns und des Cytoplasmas in ihren gegenseitigen Beziehungen noch nicht klar gestellt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 414—22. [24/4.*] Turin. Physiolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

J. Galimard, *Über ein aus den Froscheiern gewonnenes Albumin.* Die vor dem Legen gesammelten, getrockneten und zerriebenen Froscheier (von Rana esculenta) wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. So nahm Å. Fett und Lecithin auf und hinterlieſs einen in reinem W. unl. Rückstand, welcher, in verd. Natronlauge gel., aus dieser Lsg. durch verd. HCl wieder gefällt, darauf zur weiteren Reinigung mit wss. NH_3 behandelt und nach dem Verjagen des überschüssigen NH_3 aus der erkalteten neutralen Lsg. durch 93%ig. A. wiederum niedergeschlagen wurde. Das auf diese Weise gewonnene Pulver zeigte alle Rkk. der

Proteïnstoffe, lieferte bei der Elementaranalyse im Mittel 53,61% C, 7,79% H, 15,32% N, Spuren von S und 24,27% O und bei 15-stündigem Kochen mit 30%ig. H_2SO_4 1,06% Arginin, 0,29% Lysin, 1,14% Histidin, 1,03% Tyrosin, 13,20% Leucin u. 73,28% Aminosäuren und Huminsubstanzen. Nach Analogie des von HUGOUNENCQ aus den Heringseiern isolierten Clupeovins (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1062) nennt Vf. das von ihm aus den Froscheiern ausgeschiedene Albumin „*Ranovin*". Letzteres unterscheidet sich vom Clupeovin durch seinen Gehalt an N und Diaminosäuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1354—55. [31/5.*].) DÜSTERBEHN.

L. Hugounenq, *Über ein Albumin, das aus Fischrogen extrahiert ist, und über den chemischen Vergleich sexueller Produkte bei derselben Art.* (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 521—23. — C. **1904**. II. 132.) PROSKAUER.

C. H. Rothera, *Zur Kenntnis der Stickstoffbindung im Eiweiß.* Vf. zeigt, daß bei Best. des Amid-N von Proteïnstoffen bei der MgO-Dest. bei 40° in vacuo nur $^1/_3$ des Amid-N als NH_3 erhalten werden, daß die Ermittlung des letzten Drittels eine Temperatur von 100° erfordert. Vf. empfiehlt, künftig Bestst. bei 40 und 100° auszuführen, da beide Reihen charakteristische Werte liefern. — Seit langem, besonders durch die Verss. von HLASIWETZ und HABERMANN, ist bekannt, daß bei Hydrolyse von Proteïnstoffen bei Anwesenheit von $SnCl_2$ oder anderen Reduktionsmitteln die B. von Huminsubstanzen („Melaninen") unterbleibt. Es zeigt sich nun, daß bei reduktiver Spaltung die Menge des Amid- u. Monoaminosäure-N ungeändert bleibt, während die Diaminowerte sinken gegen die Zahlen bei einfacher Säurehydrolyse; welche Prodd. unter den durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen die Desamidierung erleiden, ist unbekannt. Jedenfalls lehren diese Verss., daß der Amid-N nicht zur Melaninb. dient. — Ferner berichtet Vf. über die N-Verbreitung unter kristallisiertem Störichthyn, Torpedoichthyn, sowie im Chitin; im Durchschnitt ergab sich:

	Gesamt-N	Amid-N	Melanin-N	Monoamino-N	Diamino-N
Torpedoichthyn .	15,7	1,3	0,198	9,6	4,0
Störichthyn . . .	16,1	1,5	0,15	10,2	4,4
Chitin	6,87	2,5	0,21	4,0	0,08

Die Daten für Chitin machen es wahrscheinlich, daß dieses kaum ein einfaches acetyliertes Glucosamin darstellt; doch ist die B. von Amid-N wenigstens zum Teil ein sekundärer Vorgang. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 442—48. Straßburg i/E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

S. H. Davies und **B. G. Mc Lellan**, *Gehalt der Kakaobohne an Kakaobutter.* Die bisherigen Angaben über den Gehalt der Kakaokerne, welche allein Handelswert haben, sind zu niedrig, da eine Anzahl von Zellen für Fettsolvenzien undurchlässig ist u. zur Best. erst mechanisch gesprengt werden muß. Die Bohnen wurden vorsichtig geröstet, zerbrochen, von den Hülsen getrennt, die Kerne fein zermahlen u. die erhaltene Paste rasch gekühlt, um ein Entweichen der Butter zu verhüten. Von den verschiedenen Teilen des erhaltenen Blockes wurden Proben genommen u. mit PAe. (Fraktion 40—50°) extrahiert. Vf. empfieht PAe. statt Ä., da letzterer Theobromin u. gefärbte Substanzen ebenfalls extrahiert. Nach dem Abdestillieren des PAe. wurde der Extrakt 5 Stunden lang auf 95° erhitzt u. gewogen, worauf

als Mittel des Gehaltes sich ergaben: 54,44%, 5% mehr als HEISCH (The Analyst 1. 142) u. ZIPPERER („Unterss. über Kakao etc." 1887) fanden. Bei einer Jamaica-Bohne zeigte sich als Wirkung verlängerter Fermentation ein Verlust an Kohlehydraten u. Eiweifs u. ein fettreicherer Rückstand. — Wahrscheinlich ist der verschiedene Gehalt der Sorten abhängig vom Erdreich u. der Behandlung u. nicht vom Ort, so dafs es unmöglich ist, vom Fettgehalt auf das Ursprungsland zu schliefsen. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 480—82. 16/5. [18/4.] Bradford.) BLOCH.

Em. Bourquelot, *Die Unverträglichkeit des Gummi arabicum beruhend auf seinen oxydierenden Eigenschaften.* Vf. hat schon in mehreren Abhandlungen auf die oxydierenden Eigenschaften von Lösungen des Gummi arabicum auch Medikamenten gegenüber hingewiesen (J. Pharm. Chim. [6] **4**. 481; **5**. 164. 209; C. **96**. II. 799; **97**. I. 301). Aufser diesem besitzen oxydierende Kraft andere Gummi und Harze, z. B. Myrrhen, Weihrauch, Bdellium, und zwar vermöge eines oxydierenden Enzyms, welches im Pflanzensaft vorkommt, in das Gummi oder Harz hineingelangt und nach dem Eintrocknen des letzteren konserviert wird. Zu den Substanzen, welche durch das Enzym des Gummi arabicum oxydiert werden, gehören Verbb. aus der Gruppe der Phenole, der Phenolester u. aromatischen Amine, also Körper, auf die auch die oxydierenden Enzyme der Pilze einwirken (J. Pharm. Chim. [6] **4**. 145. 241. 440; **5**. 8; C. **96**. I. 124. 656. 756; II. 799; **97**. I. 301. 326). Vf. arbeitete mit einem Senegalgummi (in 10%ig. Lsg.). Dasselbe färbte Phenol zuerst rosa, dann leicht schwarz, Kresylol grünlich, o- u. m-Xylenol, Thymol, Carvakrol wurden trübe, α-Naphtol zuerst bräunlich violett, dann entstand ein schmutzigblauer Nd.; die β-Verb. nahm langsam eine leichte grauweifse Trübung an. Brenzkatechin wird schnell gelbbraun; im unteren Teile der Lsg. bilden sich schwarze Flocken. Auf p-Xylenol, Hydrochinon und Resorcin, die unter dem Einfluls von Russula delica oxydiert werden, ist Gummi arabicum ohne Einw. Beeinflufst werden ferner Guajakol, Acetylguajakol, Veratrol, Kreosol, Eugenol, Acetyleugenol, Vanillin, dagegen nicht oxydiert Anisol und Phenetol; auf letztere beide wirkt Russula ein. — Während Anilin von Gummi arabicum nicht merkbar beeinflufst wird, ist dies bei Methyl-, Äthylanilin, p-Toluidin, „Anilin für Rot" (ein Gemenge von Anilin und Toluidin), m- und p-Xylidin, α-Naphtylamin, Veratrylamin der Fall. Ferner oxydieren sich unter dem Einfluls der Gummi arabicum-Lsg. Pyramidon (Dimethylaminoantipyrin) und das „Kampforat des Pyramidons", Morphin, Apomorphin, Eserin, Adrenalin, Isobarbaloin; Kaffeegerbsäure, Gallussäure und das offizinelle Tannin unterliegen ebenfalls der Oxydation. Das Gleiche gilt für eine Reihe von galenischen Präpaten und von Extrakten. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 473—78. 524 bis 531. Mai-Juni.) PROSKAUER.

R. Chodat und **A. Bach**, *Untersuchungen über oxydierende Fermente.* (Arch. Sc. phys. nat. Genève **17**. 477—510. — C. **1904**. I. 593 und 1572.) NEUBERG.

H. H. Harrington und **G. S. Fraps**, *Die Zusammensetzung von Texas-Baumwollsaatmehl.* Im Durchschnitt von 400 Analysen hatte amerikanisches Baumwollsaatmehl 8,52% W., 7,02% Asche, 43,26% Proteïn, 5,44% Rohfaser, 22,31% N-freie Extraktstoffe, 13,45% Fett. 204 Proben hatten durchschnittlich 6,79% N, 2,88% P_2O_5, 1,77% K_2O. Diesem Durchschnitt gegenüber ist das aus Texas stammende Baumwollsaatmehl N-reicher und daher wertvoller. Unter 46 Proben Texasmehl, die aus 43 Mühlen in 34 Bezirken sorgfältigst entnommen, hatten 14 Proben über 7,9% N, 19 Proben: 7,5—7,9% N, 13: 7—7,5% N, während von 151 Proben aus anderen Staaten nicht eine über 7,9% N hatte und nur 8 Proben mehr als 7,5%. Die N-reichsten Texasmehle stammen aus dem westlichen Teil dieses Staates, die

N-ärmeren aus dem östlichen, während der mittlere Teil auch bezüglich des N die Mitte hält. Es ist sehr wahrscheinlich, daſs hier Beziehungen zwischen Regenmenge resp. Bodenfeuchtigkeit und N-Reichtum bestehen, insofern als der trocknere Teil von Texas das N-reichere Mehl liefert. Baumwollsamenschalen hatten 0,69% N, 0,25% P_2O_5, 1,02% K_2O und bestanden aus 11,36% W., 2,73% Asche, 4,18% Protein, 45,32% Rohfaser, 34,19% N-freie Extraktstoffe, 2,22% Fett. (Texas Agricultural Experiment Stations Bulletin **70**. 3—15. März.) Woy.

Paul Becquerel, *Über die Durchlässigkeit der Samenschale gewisser getrockneter Samen für die Gase der Atmosphäre.* Vf. vermochte mit Hilfe eines kleinen App., einer Art Barometer, bei dem die Barometerröhre durch die zu prüfende Samenschale verschlossen wurde, nachzuweisen, daſs die völlig trockene Samenschale der Erbse, Lupine und Gleditschia für absolut wasserfreie Gase, wie Luft oder CO_2, vollkommen undurchlässig, dagegen für feuchte Gase durchlässig ist. Hierdurch werden die Beobachtungen von Giglioli, Jodin, Romanes u. Ewart, wonach trockene Samen die sie umgebende Atmosphäre in keiner Weise verändern und für das Leben ungeeignete und schädliche wasserfreie Gase trockene Samen nicht beeinflussen, ohne weiteres verständlich. Andererseits kann man aber aus der Tatsache, daſs ein Gasaustausch zwischen der trockenen Samenschale und der äuſseren Luft völlig ausgeschlossen ist, nicht, wie dies die erwähnten Forscher tun, folgern, daſs die Atmungserscheinungen eines solchen Samens gänzlich zum Stillstand gekommen sind. Das in der trockenen Samenschale eingeschlossene Pflänzchen kann sehr wohl auf Kosten des in den Zellen aufgespeicherten O atmen, muſs aber an Nahrungsmangel oder Erstickung zu Grunde gehen, wenn die O-Reserve aufgezehrt oder eine ziemlich groſse Menge CO_2 gebildet worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1347—49. [31/5.*].) Düsterbehn.

Th. Bokorny, *Physiologische Vertretbarkeit gewisser Elemente. Versuche mit Blütenpflanzen.* Angeblich soll den Pilzen ein Calciummangel nicht schaden. Demgegenüber vermochte aber Vf. nachzuweisen, daſs Hefe durch Aufzucht in kalkarmem W. entartet, und daſs Spirogyren (Algen) in kalkfreier Nährlsg. eine immer stärker werdende Massenabnahme der Chlorophyllbänder erfahren. Magnesia läſst sich durch Kalk nicht ersetzen, ebensowenig, wie Vf. auf experimentellem Wege nachweisen konnte, bei der Hefe Kalium durch Rubidium. Versa. von Loew ergaben, daſs eine physiologische Vertretung des Kaliums durch Rubidium beim Buchweizen nicht möglich ist. (Pharm. Centr.-H. **45**. 429—32. 9/6.) Düsterb.

J. B. Dandeno, *Beziehung der Massenwirkung und der physikalischen Affinität zur Toxizität.* Die Unters. betrifft die Einw. verschiedener Lsgg. (H_2SO_4, HCl, CO_2, $CuSO_4$, KOH, NaOH, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$) in variablen Konzentrationen auf das Wachstum des Wurzelkeims von Zea mais, Pisum sativum und Lupinus albus. Dadurch, daſs nach längerer Einw. der Lsg. der Keimling herausgenommen und sein Verhalten in reinem W. beobachtet wurde, konnte aus dem Fortschritt oder Stillstand der Entw. mit gröſserer Sicherheit auf die toxische Wirkung der Lsg. geschlossen werden als aus äuſserlichen Veränderungen der Pflanzenteile. Hervorzuheben ist, daſs nicht nur die Konzentration der Lsg., sondern (namentlich bei verd. Lsgg.) auch die absolute Menge derselben einen Einfluſs auf die toxische Wirkung hat. Wenn in verd. Lsgg. die Keimpflanze in Ggw. einer groſsen Menge gel. toxischen Stoffes weiter wachsen kann, so beruht dies auf der verhältnismäſsig geringen Diffusionsgeschwindigkeit des gel. Stoffes und der Massenwirkung des W.

Zugabe von reinem Sand zur Lsg. setzt die Toxizität der Lsg. stark herab, in manchen Fällen (in verd. Lsg.) auf $^1/_{20}$. Daſs in $CuSO_4$ feiner, in HCl und H_2SO_4

grober Sand gröfsere Wirkung hat, führt den Vf. zur Vorstellung, dafs zwei verschiedene Momente: Oberflächenspannung und Schwere eine Rolle spielen. Die Wirkung des Sandes wird als physikalische Affinität bezeichnet. Auch die Gefäfswände können durch Zurückhaltung eines Teiles der gel. Substanz die Toxizität merklich herabsetzen; durch Zugabe eines zweiten Stoffes können die adsorbierten Anteile teilweise wieder in Aktion gebracht werden. — In einigen Tatsachen, namentlich dem Verhalten von CO_2 und ihren Salzen findet Vf. Widersprüche mit der elektrolytischen Dissociationtheorie; so wird z. B. angeführt, dafs Kohlensäure (H_2CO_3), obgleich auch „$H^{\cdot}$-Ionen" bildend, viel geringere Toxizität als andere Säuren besitzt. Bezüglich der Carbonate wird gefunden, dafs, wenn sie sich überhaupt dissociieren, dieselben infolge der Einw. des W. NaOH liefern. (Am. J. Science, Silliman [4] **17**. 437—58. Juni. Michigan. Agricult. College.) Mittasch.

Oskar Loew und **Seiroku Honda**, *Über den Einfluſs des Mangans auf Waldbäume.* Vff. haben den Zuwachs bestimmt, den junge, gleich grofse Bäume von Cryptomeria japonica in etwa $1^1/_2$ Jahren erfuhren, wenn der Boden (humoser Lehm von mäfsiger Fruchtbarkeit) periodische Zufuhren von geringen Mengen $MnSO_4$, und im Vergleich damit $FeSO_4$, $NaNO_3$, NaCl und $Ca(NO_3)_2$ erhielt. Die Mn-Düngung beförderte das Höhenwachstum stark, während $FeSO_4$ hierauf nicht wirkte, und NaCl sowie $Ca(NO_3)_2$ hemmend wirkten. Die Düngung mit Chilesalpeter förderte das Höhenwachstum nicht, dagegen begünstigte $FeSO_4$ u. $NaNO_3$ das Wachstum der Zweige. Auch in bezug auf die Massenzunahme übertrafen die Mn-Pflanzen die Kontrollpflanzen um etwa das Doppelte. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 125—30. 7/6.) Mach.

Y. Fukutome, *Über den Einfluſs von Mangansalzen auf Lein.* Topfkulturen, bei denen neben gewöhnlicher Düngung auf 8 kg Boden ein Topf 0,4 g $MnCl_2 + 4H_2O$, der 2. 0,4 g $FeSO_4 + 7H_2O$, der 3. 0,4 g $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$, der 4. 0,02 g $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$, der 5. 0,4 g $MnCl_2 + 4H_2O$ und 0,1 g $FeSO_4 + 7H_2O$ erhielt und der 6. als Kontrolle diente, ergaben, dafs die Anwendung von Fe und Mn zusammen einen deutlichen Einfluſs auf das Wachstum ausüben, während jedes Salz für sich nur schwach wirkte. Auch Kobaltnitrat in der Gabe von 0,02 g pro Topf übte eine ähnliche anregende Wirkung aus. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 137—38. 7/6.) Mach.

H. Hakamura, *Die anregende Wirkung von Zink-, Kobalt- und Nickelsalzen in starker Verdünnung auf landwirtschaftliche Kulturpflanzen.* Bei Anwendung von je 0,01 g $ZnSO_4$, $NiSO_4$ und $Co(NO_3)_2$ auf 2300 g Boden, der in n. Weise gedüngt war, zeigte sich bei einer Alliumart eine gewisse Reizwirkung bei allen 3 Salzen, bei Brassica chinensis liefs sich eine Reizwirkung von Co u. Ni auf das Wachstum der Blätter feststellen (die Zn-Pflanzen wurden durch Raupenfraſs beschädigt), bei Gerste wirkte nur Co gut, Ni und noch mehr Zn schädlich, bei Erbsen endlich war eine Wirkung der Salze nicht erkennbar. Im allgemeinen läfst sich sagen, dafs man in gewissen Fällen eine Reizwirkung kleiner Gaben von Zn, Ni und Co auf Kulturpflanzen annehmen kann, doch war sie in den vorliegenden Verss. nicht sehr erheblich. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 147—52. 7/6.) Mach.

H. Hakamura, *Die anregende Wirkung von Lithium- und Cäsiumsalzen auf Phanerogamen.* Topfverss., bei denen der in normaler Weise gedüngte Boden pro 1 kg 10, bezw. 100 mg Li_2CO_3 erhielt, liefsen bei Gerste und Erbsen eine schwache, das Wachstum anregende Wirkung erkennen. Bei einem ähnlichen Vers., bei dem zu Hochlandreis 10, bezw. 100 mg CsCl pro 1 kg Boden gegeben wurden, ergab sich,

daſs die kleinere Gabe eine mäſsige Reizwirkung, besonders auf die Höhe der Pflanzen ausgeübt hat. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 153—57. 7/6.) MACH.

Oskar Loew, *Über die Behandlung von Feldfrüchten mit Reisstoffen.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der über diese Frage von ihm u. seinen Mitarbeitern in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten und erörtert eingehend die praktische u. theoretische Bedeutung dieser Unterss., sowie die eventuelle Anwendung von den das Wachstum fördernden Stoffen in der landwirtschaftlichen Praxis. Obwohl auſser Mn-Salzen noch mehrere andere Stoffe, besonders Jod- und Fluorsalze, günstig auf das Wachstum wirken, würde die Anwendung der letzteren doch auf Schwierigkeiten stoſsen. Man wird sich in der Praxis daher auf die Anwendung von Mn-Salzen beschränken müssen, bei denen schädliche Wirkungen, auch wenn sie im Überschuſs und fortgesetzt gegeben werden, nicht zu befürchten sind. Vf. empfiehlt, die Mn-Salze als Kopfdüngung, möglichst in mehreren Dosen, in einer Menge von etwa 25 kg auf 1 ha in starker Verdünnung u. unter gleichzeitiger Verabreichung von Eisensulfat (etwa 20 kg auf 1 ha) anzuwenden. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 161—75. 7/6.) MACH.

Rana Bahadur, *Über die Einwirkung von Nitroprussidnatrium auf Pflanzen.* Die Beobachtungen von FONZES-DIACON und CARQUET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 638; C. **1903**. II. 519) über die Giftigkeit dieses Salzes für Wirbeltiere veranlaſste eine Prüfung seiner Wirkung auf niedere Tiere und Pflanzen. Auch bei diesen wurde eine starke Giftigkeit verd. Lsgg. des Salzes beobachtet. Da jedoch Sonnenlicht und auch zerstreutes Tageslicht das Salz zerlegen u. die Zersetzungsprodd. an sich giftig wirken konnten, arbeitete Vf. auch bei völligem Lichtabschluſs. Aus den hierbei gemachten Beobachtungen ergab sich, daſs Nitroprussidnatrium ein relativ schwaches Gift für niedere Tiere u. grüne Pflanzen und kein Gift für Pilze ist, vorausgesetzt, daſs das Tageslicht ausgeschlossen ist. Die Zerlegung des Salzes durch das Licht erfolgt wahrscheinlich nach der Formel:

$$Fe(CN)_5NONa_2 + H_2O = NaNO_2 + NaCN + Fe(CN)_2 + 2HCN.$$

Eine derartige Zerlegung findet wohl auch in höher organisierten Lebewesen statt, wodurch die starke Giftigkeit des Salzes für Wirbeltiere verursacht werden kann. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 177—79. 7/6. Nepal.) MACH.

I. Kawakita, *Über das Verhalten von Guanidin zu Pflanzen.* Die vom Vf. angestellten Verss., bei denen Pilze, bezw. Phanerogamen (Gerste) in geeigneten Nährlsgg. unter Verwendung von Guanidin, bezw. von *Biuret* gezogen wurden, führen zu dem Schluſs, daſs Chlorophyllpflanzen von Guanidin sogar bei einer Verdünnung von 0,1‰ benachteiligt werden, während Biuret etwas weniger giftig wirkte, u. daſs Pilze sich das Guanidin wohl als N-Quelle, nicht aber als C-Quelle zu nutze machen können. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 181—83. 7/6.) MACH.

Alan B. Green, *Einwirkung von Radium auf Mikroorganismen.* Vf. verwendet 10 mg reines BUCHLERsches Radiumbromid; die Strahlen müssen ein Talkplättchen durchsetzen, so daſs praktisch nur die β-Strahlen wirksam sind. Die keimtötende Kraft, die das Präparat auf Kuhpockenlymphe und verschiedene sporentragende und nichtsporentragende Bacillen ausübt, wird bestimmt. Ferner wird untersucht, ob Mikroorganismen, die den Emanationen ausgesetzt sind, dadurch selbst radioaktiv werden. — Das Präparat befand sich in 1 mm Entfernung von den Kulturen. Kuhpockenlymphe war stets nach 22 Stunden, in 17 von 25 Fällen schon nach 10 Stunden Expositionsdauer unwirksam geworden; die ihr beigemischten Spirillen

(Pyogenens aureus und albus, Cereus flavus und albus) waren stets schon nach 10 Stunden abgetötet. Bacterium coli communis und Spirillum cholerae asiaticae waren nach 6 Stunden Exposition vernichtet. Sporentragende Bakterien (Mesenthericus vulgatus, anthracis und tetani) brauchen 72 Stunden Bestrahlung, nach 48 Stunden hat die Zahl schon beträchtlich abgenommen. Vergrößert man die Luftschicht zwischen dem Radiumpräparat und der Kultur von 1 auf 10 mm, so werden Bakterien (Staphylococcus pyogenes aureus) in 30 Stunden nicht mehr vernichtet, sondern nur dezimiert, bei 10 cm Entfernung ist keine Wirkung mehr zu spüren. Zwischenlagern von Glas, Glimmer etc. schwächt die Wirkung.

Mikroorganismen, die durch die Strahlung getötet sind, werden nach mehrtägiger Bestrahlung selbst radioaktiv. Sporentragende Bakterien gaben die besten Bilder. Radioaktivität konnte noch nach 3 Monaten konstatiert werden. Die Strahlen der radioaktiven Mikroorganismen durchdringen dünne Bleischichten, sind also β-Strahlen. (Proc. Royal Soc. London **73**. 375—81. 28/5. [5/5.*].) W. A. ROTH-Berlin.

M. Toyonaga, *Über den Kalkgehalt verschiedener tierischer Organe.* Im Anschluß an frühere Unterss. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **5**. 143. 455; C. **1902**. II. 1333; **1903**. II. 960) hat Vf. die glatten (Bauch) u. die quergestreiften (Schenkel) *Muskeln* des Pferdes und die *Hodensubstanz* von Pferd und Stier in derselben Weise wie früher untersucht. Die glatten Muskeln, die nach VINCENT 6- bis 8-mal so viel Nukleoproteïd enthalten als die quergestreiften, besaßen, obwohl noch gemischt mit quergestreiften, einen etwas höheren CaO-Gehalt; das Verhältnis von Ca : Mg war bei den glatten 0,24 : 1, bei den quergestreiften 0,29 : 1. Der CaO-Gehalt der Hodensubstanz war geringer als der von Pankreas, Milz und Leber, während das Verhältnis von Ca : Mg ein weiteres ist als bei den Muskeln der Warmblüter. Das Sekret der Hoden ist dagegen in Übereinstimmung mit dem ansehnlichen Gehalt an Zellkernen sehr CaO-reich. Vf. gibt schließlich eine Übersicht über den CaO-Gehalt und das Verhältnis von Ca : Mg in den bisher darauf hin untersuchten tierischen Organen. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 89 bis 95. 7/6.) MACH.

Z. Gatin-Gruzewska, *Reines Glykogen.* Die Darst. eines völlig N- und aschefreien Glykogens gelingt mit einer kombinierten PFLÜGER-NERKINGschen und CLAUDE BERNARDschen Methode. Man erhitzt frische Leber oder frisches Fleisch 5—6 Stunden mit dem doppelten Gewicht an W. auf dem Wasserbade, gießt die Fl. ab, filtriert sie durch Glaswolle, dann durch Papier. Je 800 ccm des Filtrats werden mit 80 g KJ, 40 ccm 60%iger KOH und 400 ccm A. von 96% Tr. versetzt. Der Nd. wird nach mehreren Stunden auf einem gehärteten und mit h. W. ausgewaschenen Filter gesammelt, 2-mal mit einer Lsg., bestehend aus 500 ccm W., 50 g KJ, 250 ccm A. von 96% und 25 ccm KOH von 60%, 2-mal mit 66%igem A. und 2-mal mit 96%igem A. ausgewaschen. Nach dem Lösen des Glykogens in h. W. wird die Fällung mit KJ etc. noch einmal wiederholt. Zur Entfernung der letzten Reste des KJ wird dann die wss. Lsg. einmal mit 96%igem A. gefällt. Da das Präparat noch N-haltige Substanzen enthält, wird es 1 Stunde mit möglichst wenig 30%iger KOH auf dem Wasserbade erhitzt; die Lsg. wird dann mit dem doppelten Volumen W. verdünnt und durch ein gleiches Volumen 97%igen A. gefällt. Den Nd. wäscht man je 2-mal mit einem Gemisch aus gleichen Volumina 15%iger KOH und 96%igem A., dann mit 66%igem, 96%igem, absol. A. und schließlich mit Ä. aus. Dann wird das Glykogen 5—6-mal aus wss. Lsg., darauf 3-mal aus schwach essigsaurer Lsg. und endlich wiederum 3—4-mal aus wss. Lsg. durch 96% A., das letzte Mal durch säurefreien absol. A. gefällt und gründlich mit A. und Ä. gewaschen. — Schneeweißes, geruch- und geschmackloses Pulver.

Bleibt bei 100° unverändert. Die Analysen bestätigen die Formel $C_6H_{10}O_5$. Es reduziert nicht ALLIHNsche Lsg., gibt mit Orcin keine Pentosereak. $[\alpha]_D = +196{,}57°$. Liefert trotz seiner Reinheit bei der Inversion wie die früheren Präparate nur 95,4—97,66% der theoretischen Menge an Zucker. Es wird durch A. oder Methylalkohol aus wss. Lsgg. in Kugeln, Stäbchen, seltener in prismatischen Kristallen gefällt (vgl. PFLÜGERs Arch. **100**. 634; C. **1904**. I. 466). (PFLÜGERs Arch. **102**. 569—91. 21/5. Bonn. Physiol. Lab.) KRÜGER.

Hermann Loeschke, *Chemisch gebundenes Glykogen in den Organen.* Aus einer durch Kochen mit verd. KOH dargestellten Leberlsg. läfst sich nach vollständigem Ausfällen des darin enthaltenen freien Glykogens durch längeres Kochen kein weiteres Glykogen abspalten. Bei längerem Kochen mit verd. KOH wird ein Teil des Glykogens löslicher in A. Die dadurch bei der Fällung mit KJ und ½ Vol. A. eintretenden Verluste betragen bei 130-stündiger Kochdauer bis zu 6% des mit 1 Vol. A. von 96% fällbaren Glykogens. Längeres Kochen eines glykogenhaltigen Organs mit verd. KOH bedingt nach einmal eingetretener Lsg. immer einen Verlust, nie einen Zuwachs an Glykogen. Die entgegengesetzten Resultate NERKINGs, aus welchen er auf eine chemische Bindung des Glykogens in der Zelle schlofs, sind durch unrichtige Versuchsanordnungen zu erklären (vgl. das Original). Sowohl von Natur in der Leber befindliches als auch künstlich in geronnenes Eiweifs eingeschlossenes Glykogen läfst sich durch kochendes W. sehr schwer, aber bei genügend lange (21 Tage und Nächte) fortgesetztem Kochen und energischer mechanischer Zerkleinerung (Verreiben mit Sand) doch vollständig ausziehen. Hiernach besteht keine Tatsache, die für die Annahme chemisch gebundenen Glykogens spricht. (PFLÜGERs Arch. **102**. 592—631. 21/5. Bonn. Physiol. Lab.) KRÜGER.

W. Völtz, *Serumhüllen der Milchkügelchen.* Zur Isolierung der Milchkügelchen wurde (mit 0,1% NaF oder 0,08% Thymol etc.) desinfizierte frische Milch vorsichtig einer kalkfreien Wasserschicht von 50 cm Höhe unterschichtet. In der Zeit von mehreren Tagen steigen die Kügelchen, und zwar zunächst die gröfseren, dann die kleineren, an die Oberfläche des W., können tageweise abgeschöpft werden. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen A. werden sie filtriert, bei 50—60° auf dem Filter getrocknet, durch Ä. vom Fett befreit und gewogen. 1 l Milch liefert etwa 0,53—0,78 g Serumhüllentrockensubstanz. — Die Fettkügelchen der Milch besitzen Hüllen mit festen Substanzen, wahrscheinlich feste Membranen. Die letzteren enthalten N-freie und N-haltige organische Verbb., wie anorganische Körper: hauptsächlich Kalk, dann in geringeren Mengen H_3PO_4, Mg und H_2SO_4. Das Verhältnis dieser Substanzen zueinander wie die Stärke der Hüllen ist bei der Milch verschiedener Tiere derselben Art aufserordentlich verschieden. Es schwankte das Verhältnis von N zu Asche von 1 : 0,09—1 : 14,7, das Verhältnis von organischer Substanz zu Asche von 1 : 0,01—1 : 0,86, das Verhältnis von N : P von 100 : 0,15 bis 100 : 15,5 und das Verhältnis von Asche zu P_2O_5 von 100 : 0,34—100 : 48,43. Aber auch die Hüllen der früher oder später aufsteigenden Milchkügelchen sind sehr abweichend zusammengesetzt; wahrscheinlich sind die Hüllen individuell verschieden, es findet aber auch ein Stoffaustausch zwischen Bestandteilen der Hüllen und der umgebenden Milchfl. statt. Die Hüllen sind jedenfalls sehr labile, sich vielfach verändernde Gebilde. — Vf. zieht für die Serumhüllen den von ASCHERSON gegebenen Namen „Haptogenmembran“ vor. (PFLÜGERs Arch. **102**. 373—414. 9/5. Berlin. Zootechn. Inst. d. kgl. landwirtsch. Hochsch.) KRÜGER.

J. E. Abelous und **H. Ribaut**, *Über die Nichtexistenz des Philothions, einer angeblichen, den Schwefel reduzierenden Diastase.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad.

des sciences s. C, 1903. II. 591 und 677). Nachzutragen ist folgendes. Erhitzt man ein durch 24 stündiges Macerieren von Pferdeleber mit 2%ig. NaF-Lsg. oder Chloroformw. bei 40° bereitetes und darauf filtriertes Extrakt während einiger Minuten unter stetem Rühren zum Kochen, läßt es sodann ebenfalls unter fortwährendem Rühren in k. W. erkalten und leitet schließlich einen Strom von reinem H durch die Fl., so tritt beim Erwärmen auf 40° innerhalb 30 Minuten nicht die geringste Entw. von H_2S ein. Setzt man jedoch zur Fl. gewaschenen S, so entw. sie bei 15° innerhalb einiger Minuten, rascher bei 40° trotz des voraufgegangenen Kochens reichliche Mengen von H_2S. Diese B. von H_2S erfolgt, gleichviel ob die Fl. neutral oder mit 10%ig. Weinsäurelsg. angesäuert oder mit etwas Chlf. versetzt ist. Die gleichen Resultate werden mit Bierhefe erhalten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 698—701. 5/6.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Filehne und **Biberfeld**, *Über die Aufnahme von Wasser und Salz durch die Epidermis und über die Hygroskopisität einiger Keratingebilde.* Es wird festgestellt, daß die sogen. pharmaceutische Bindung von W. u. namentlich Salzlsgg. durch *Lanolin* eine Emulgierung ersterer in letzterem darstellt; eine chemische Bindung oder Lsg. von H_2O und Salzlsgg. in Lanolin findet nicht statt. Lanolin ist in keiner Weise hygroskopisch. Keratin (Wollfäden) nehmen im entfetteten u. fetthaltigen Zustand annähernd gleich viel W. aus feuchter Luft auf. Innerhalb der praktisch-balneologisch in Betracht kommenden Grenzen nimmt mit steigender NaCl-Konzentration die absolute Menge des vom Keratin aufgenommenen NaCl zu. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 449—60. Breslau. Pharmakolog. Inst. der Univ.) NEUBERG.

Julius Schütz, *Über Hemmung der Pepsinwirkung durch Salze.* Vf. hat nach der NETTschen Methode die Beeinflussung der Pepsinverdauung durch folgende Anionen und Kationen studiert: Rhodanide, Acetate, Sulfate, Nitrate, Jodide, Bromide, Chloride, resp. Na, K, NH_4, Mg, Ba, Ca, Sr. Es ergab sich folgendes. Die Anionen wirken innerhalb viel größerer Breite als die Kationen hemmend auf die Pepsinwirkung; von den Kationen wirkt im allgemeinen Na am intensivsten. Im ganzen ist die Wirkung eine additive, doch überwiegt der Einfluß des Anions. Die elektrische Ladung ist von nur geringer Bedeutung für die Hemmung, indem z. B. Mg, die Alkalimetalle und Erdalkalien annähernd gleich wirken. Es besteht kein Parallelismus zwischen Enzymhemmungsvermögen und Eiweißfällung durch die untersuchten Salze, die vermutlich in selbständiger Weise auf das Ferment wirken. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 406—11. Wien. Carolinen-Kinderhospital.) NEUBERG.

Siegfried Rosenberg und **Carl Oppenheimer**, *Über die Resistenz von genuinem Eiweiß gegenüber der tryptischen Verdauung im tierischen Organismus.* An einem mit Darmfistel versehenen Hund haben die Vff. die Ausnutzung des unter Vermeidung von Pepsinverdauung zugeführten Eiweißes untersucht. Genau wie in den Experimenten extra corpus ergab sich, daß genuines Pferdeserum, welches nur der tryptischen Verdauung unterliegt, schlechter ausgenutzt wird, als solches, das zuvor durch Pepsin denaturiert war. Wenn im Experiment extra corpus die Resistenz gegen Trypsin erheblich größer ist als in vivo, so ist die geringe Wirksamkeit des künstlichen Trypsins hieran Schuld, ebenso wirken die zugesetzten Antiseptika ($CHCl_3$, Toluol) schädigend. Bei den Versuchen am Darmfistelhund findet übrigens durch Darmfäulnis eine partielle Denaturierung des Serumeiweißes statt; in der Tat sinkt bei Herabsetzung der Darmfäulnis auch die Ausnutzung, so daß man auch in vivo eine Resistenz genuiner Eiweißkörper gegen reine Trypsin-

verdauung annehmen muſs. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 412—21. Berlin. Tierphysiolog. Inst. Kgl. Landw. Hochschule Berlin.) NEUBERG.

Gärungschemie und Bakteriologie.

C. Gorini, *Über die Verteilung der Bakterien im italienischen Granakäse.* Untersucht man Granakäse durch Schnittpräparate nach einer vom Vf. näher beschriebenen Methode, so beobachtet man, daſs der Granakäse (Parmesankäse, Typus Lodi) wirklich als eine Kultur von Bakterien betrachtet werden kann, welche sich zum Teil in Kolonien von verschiedener Gröſse und von unregelmäſsiger Anordnung angehäuft, zum Teil in zerstreutem Zustande vorfinden. Diese ungleichmäſsige Verteilung der Bakterien trägt dazu bei, die Fehlerquellen der bakteriologischen quantitativen Analyse des Käses zu erhöhen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 78—81. 14/5. 1904. [15/11. 1903.] Mailand. Bakt. Lab. d. k. Landw. Hochschule.) PROSKAUER.

Y. Kozai und **O. Loew**, *Über fungicide Wirkungen von Pilskulturen.* Die Beobachtung, daſs der in Japan aus gekochten Sojabohnen mit Hilfe von Aspergillus oryzae hergestellte *vegetabilische Käse* „Miso" trotz seiner Feuchtigkeit auch im Sommer nicht schimmelt, veranlaſste eine Unters. darüber, ob der Aspergillus Stoffe produziert, die auf ihn selbst und andere Fadenpilze schädlich wirken. Wenn er in einer Pepton, Zucker, KH_2PO_4 u. $MgSO_4$ enthaltenden Nährlsg. genügend lange gezüchtet wurde, so fand in der Tat in der steril filtrierten Fl. selbst nach kurzem Aufkochen keine Entw. von eingeimpften Penicilliumsporen statt, auch dann nicht, wenn frisches Pepton zugegeben wurde. Auch auf einer nur schwach alkal. Kulturfl. von Bac. pyocyaneus entwickelten sich Penicilliumsporen nicht.

Auf dem oben erwähnten, meist schwach sauren Käse, der 50—60% W., 5 bis 11% NaCl, 6—12% Rohproteïn, 5—6,5% Fett und 13—24% Kohlehydrate und Extraktstoffe enthält, entwickelte sich beim Aufbewahren im offenen Becherglase eine Hefenschicht. Diese wurde später von Sarcina überwuchert, die dann wiederum durch Bac. prodigiosus verdrängt wurde. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 77—79. 7/6.) MACH.

O. Loew und **Y. Kozai**, *Zur Frage der Existenz des Pyocyanolysins.* Nach JORDAN (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **33**. 274) sind die hämolytischen Wirkungen der Pyocyaneuskulturen lediglich eine Folge ihres Alkaligehaltes; bei genau neutralisierten Kulturen bleibt die Hämolyse aus. Vff. können diese Beobachtungen im wesentlichen bestätigen. Schon sehr geringe Mengen von Na_2CO_3 können Hämolyse herbeiführen. Wurden 2 ccm einer Blutkörperchenaufschwemmung mit 2 ccm einer 0,001%ig. Sodalsg. bei 32° gehalten, so war nach $2^1/_2$ Stdn. die Hälfte, nach 20 Stdn. alles gel. Neutralisierte man eine 15 Min. auf 60° erwärmte wirksame Pyocyaneuskultur genau, so führte sie innerhalb 24 Stdn. keine Hämolyse herbei. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 81—82. 7/6.) MACH.

A. Rodella, *Über die Bedeutung der streng anaeroben Buttersäurebacillen für den Reifungsprozeſs der Hartkäse.* IV. (vgl. Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 452; C. **1904**. I. 1028). Mit einer von BIENSTOCK überlassenen Kultur von Putrificus, sowie mit aus Käsen gezüchteten Putrificusstämmen wurden Verss. über ihr Eiweiſszersetzungsvermögen angestellt. Sowohl Eiereiweiſs, als auch bei 120° sterilisiertes u. in verschiedenen sauren Nährsalzlsgg. suspendiertes Kaseïn wurden zerlegt, letzteres leichter u. tiefer, als frisches Kaseïn. Diese Tatsache würde dafür sprechen, daſs

das Kaseïn von hohen Temperaturen in seiner chem. Zus. verändert wird. Die vom Bac. putrificus hervorgerufenen Veränderungen des p-Kaseïns treten ebensogut bei 37° als bei 20° auf, nur gehen sie in letzterem Falle etwas langsamer vor sich.

Den fäulniserregenden Anaeroben kommt die gemeinsame Eigenschaft zu, unter B. eines trypsinähnlichen Fermentes die Eiweifskörper zu zersetzen und unter gewissen Bedingungen Buttersäure zu bilden. Man könnte sie deshalb nach dem Vorschlage von ACHALME als „Bac. anaérobies tryptobutyriques" bezeichnen. Vf. schlägt die Klassifikation von SCHATTENFROH u. GRASSBERGER (Arch. f. Hyg. **48**. 1; C. **1903**. II. 842) für seine Anaeroben vor, da dieselbe auch den nicht verflüssigenden, in Käse stets anwesenden GRUBERschen Buttersäurebacillus in sich schliefst. Wenn diese Fäulniserreger in Käse keine Fäulnis hervorrufen, so rührt dies wohl in den ersten Wochen vom Säuregrade her. Während dieser Zeit sind jedoch genannte Bakterien im Stande, Veränderungen des p-Kaseïns zu verursachen. Nimmt die S. im Käse nach und nach ab, indem dieselbe durch Nachgärungen allmählich zers., durch das p-Kaseïn und durch die Phosphate gebunden wird etc., u. ist der Neutralisations- oder Alkalisationspunkt einmal erreicht, dann wären die Bedingungen für das Eintreten der Fäulnis gegeben. Eine immer gröfser werdende Trockenheit des Substrates macht dieselbe aber unmöglich. Eine weitere Aufgabe erfüllen diese Anaeroben, weil sie auch Kohlehydrate vergären; einzelne dieser Gärungen (Glyceringärung etc.) spielen gewifs bei der Geschmacks- und Geruchsbildung eine wichtige Rolle. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 82—89. Hyg. Inst. der K. Univ. Rom.) PROSKAUER.

F. W. J. Boekhout und **J. J. Ott de Vries**, *Über die Blähung im Edamer Käse.* Den Käsefehler, der als „Blähung" bezeichnet wird, bringen gaserzeugende Bakterien hervor, welche häufig in der Milch von euterkranken Kühen gefunden wurden. Die Temp. spielt bei der Erscheinung der Blähung eine wichtige Rolle. Der von Vff. aus einem Käsebetrieb isolierte Blähungserreger zersetzte bei 22° aus 100 ccm Molken mit 4,88% Milchzuckergehalt 1,56 g von letzterem; aus 160 ccm Molken wurden 456,8 ccm CO_2 u. 107,6 ccm H oder 0,9 g CO_2 u. 0,009 g H entwickelt. Ein Gehalt von 0,4% Milchsäure in den Molken ist für den Blähungserreger tödlich. KNO_3-Zusatz soll die Blähung verhindern. Vff. beobachteten aber, dafs der von ihnen benutzte Blähungserreger das KNO_3 nach u. nach zu KNO_2 u. schliefslich zu N reduzierte, und dafs während der Reduktionsperiode, in der aus KNO_3 KNO_2 entsteht, keine Gasentw. u. daher auch Blähung statthatte. Die Mikroben brauchen für ihr Wachstum O, den sie aus Verbb. nehmen, sobald es ihnen an Luftsauerstoff fehlt. Im frischen Käse z. B. ist der Luftsauerstoff bald erschöpft, aber dann finden sie im Milchzucker eine Substanz, der sie O entziehen können. Der Milchzucker wird angegriffen, und von den Zersetzungsprodd. wird nur der O verbraucht, wogegen CO_2 und H Veranlassung zur Blähung geben. Solange KNO_3 zugegen ist, ernährt sich die Mikrobe von dessen O, und es findet Blähung nicht statt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 89—93. Bakt. Lab. Landw. Vers.-Stat. Hoorn in Holland.) PROSKAUER.

S. Sawamura, *Über die Mikroben des Nukamiso.* Der Nukamiso ist ein Prod. der freiwilligen Gärung einer Mischung von Reiskleie, Kochsalz und W. und wird zum Erweichen und Schmackhaftmachen gewisser Früchte und Wurzeln verwendet. Die Unters. dieses Prod. hat folgendes ergeben: Durch die Gärung wurden Zucker und SS. in mäfsiger Menge gebildet. Das Prod. enthält mannigfache Mikroorganismen, von denen Vf. 4 Bacillen und 1 Hefe isoliert hat. Der Zucker wird ausschliefslich durch eine Mesentericusart erzeugt. Von Säurebildnern sind mehrere Arten vorhanden; der stärkste Säurebildner ist wahrscheinlich eine neue Spezies.

Das charakteristische Aroma des Nukamiso scheint hauptsächlich von einer Mesentericusart gebildet zu werden. Die vorhandene Saccharomycesart hat wahrscheinlich nur die Wirkung, die Bakterientätigkeit zu beschleunigen. (Bull. of. the College of Agric. Tokyo **6**. 83—88. 7/6.) MACH.

F. Bordas, *Über die Sterilisierung von Kork.* Die Entw. gewisser Schimmelpilze, wie Aspergillus niger, Penicillium glaucum, auf dem Kork und vor allem das mehr oder weniger tiefe Eindringen der Myceliumfäden in das Zellgewebe ruft in den aus diesen erkrankten Platten geschnittenen Korken die B. flüchtiger Verbb. hervor, welche sich den mit den Korken in Berührung kommenden Fll. mitteilen. Die zum Reinigen und Bleichen des Korkes benutzten Verff., wie Erhitzen mit Hypochloriten, Cl- oder SO_2-Gas, sind auf die in den Markkanälen des Korkes befindlichen Schimmelpilzen, vor allem auf die intrazellularen Mycelien ohne Wirkung. Eine vollständige Abtötung aller Pilzkeime gelingt nur durch Sterilisation im Vakuum. Man erhitzt die Korke 10 Minuten lang auf 120°, evakuiert und läßt 10 Minuten lang 130° h. Wasserdampf einströmen. (C. r. d. l'Acad. **138**. 1287. [24/5.*].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Svoboda, *Vergleichende Untersuchungen über die Beschaffenheit und Menge der beiden Kärntner Hauptlandesrassen.* Die von den beiden in Kärnten gezüchteten Rindviehrassen, dem Mölltaler Schlage und dem Blondviehe, gelieferte Milch ist nach Menge und Beschaffenheit als fast gleichwertig zu bezeichnen. Die Milch der Mölltaler ist etwas fett- und trockensubstanzreicher als die des Blondviehes, welch' letzteres dafür etwas ergiebiger in seiner Milchleistung ist. Die Milch beider Rassen hatte D. 1,0328, die Mölltaler 13,22% Trockensubstanz, 3,86% Fett, Blondvieh 12,76% Trockensubstanz, 3,67% Fett. Die durchschnittliche Milchmenge innerhalb einer Zwischenkalbezeit von 365 Tagen schwankt bei den Mölltalern von 2056—2250 kg, beim Blondviehe von 2089—2409 kg. (Carinthia II. Nr. **2** und **3**. 1904. Klagenfurt. Landw. chem. Versuchsstation.) WOY.

G. Fendler, *Über das Bräunen und Schäumen von Butter und Margarine beim Braten.* Vf. kommt zu folgenden Ergebnissen. Das Schäumen der Naturbutter ist nicht auf die Ggw. von Seife zurückzuführen. Das naturbutterähnliche Schäumen u. Bräunen der Margarine kann durch Zusätze von 2% Eigelb, bezw. 0,2% Lecithin hervorgerufen werden. Außer diesen Zusätzen ist für das Bräunen noch die Ggw. geringer Mengen Zucker erforderlich, wie sie der Milchmargarine schon mit der Milch zugesetzt werden. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 122—24. Juni. Berlin. Pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

G. Fendler. *Über eine ausschließlich mit Kokosfett hergestellte Margarine.* Ein die Bezeichnung „Garantiert reine Pflanzenbutter" und den Namen „Césarine" führendes Fabrikat deutschen Ursprungs enthielt 12,60% W., 87,40% Trockensubstanz, 3,12% wasserfreies Nichtfett, 0,28% N-Substanz (Faktor 6,25), 2,37% Mineralbestandteile, 2,22% NaCl, 0,043% Gesamtphosphorsäure. Das filtrierte Fett zeigte den F. 25°, den E. 16,0°, die REICHERT MEISSLsche Zahl 8,4 und die VZ. 258,8. Sesamöl und Konservierungsmittel waren nicht vorhanden. Das Prod. dürfte ohne Verwendung von Milch durch Verbuttern von Kokosfett mit einer eigelbhaltigen Kochsalzlsg. hergestellt worden sein. (Apoth.-Ztg. **19**. 422. 8/6. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Laboratoire municipal de Paris, *Über Branntweine aus Wein, ihre Derivate, Verfälschungen und ihre Analyse nach dem sog. Verfahren „der chemischen Funktionen", im Gebrauch im Munizipallaboratorium.* Das nähere über das erwähnte Verf. haben MOLHER, ROCQUES, SAGLIER und andere Chemiker des Munizipallaboratorium in Arbeiten, die beim Kongresse in Berlin (1903) vorgetragen wurden, veröffentlicht. Es beruht auf Best. von Aldehyden, Ester, Säuren, der höheren Alkohole u. dergl. Vorliegende Abhandlung bespricht die „natürlichen Alkohole u. die Alkohole der Industrie" hinsichtlich ihrer Eigentümlichkeiten, u. insbesondere die Branntweine, welche durch Dest. der Weine gewonnen werden. Ihre Unters. berücksichtigt D., Trockensubstanz, A., Acidität, Aldehyde, Furfurol, Ester, höhere Alkohole, die Verunreinigungen u. das Bouquet. Weiter wird die Kognakimitation u. der Kognak des Handels behandelt. Den Schluſs bilden Bemerkungen über die Trester- Hefebranntweine u. über solche aus Früchten. In Tabellen sind die bisher erlangten Resultate zusammengestellt. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 484—91. 533—40. 593—604. Mai und Juni.) PROSKAUER.

E. Roux, *Über den Zustand der Stärke im altbackenen Brot.* Da die Amylozellulose eine Stärkeform vorstellt, deren Nährwert für den Menschen wahrscheinlich ein geringerer, als der der Stärke ist, so erschien es von Interesse, eine Unters. über die Ggw, von Amylozellulose in Brot anzustellen, um zu erfahren, ob deren B. nicht einer der Gründe für das Altbackenwerden des frischen Brotes sei. Zunächst wurde festgestellt, daſs der Kleister aus gewöhnlicher Stärke u. aus Mehl die Erscheinung der Rückbildung im gleichen Maſse zeigen, wie der Kleister aus Kartoffelstärke. Zum Zwecke einer *quantitativen Best. der Amylozellulose* wurde je eine Probe der Substanz mit W. im Rohr einerseits 15 Minuten auf 120°, andererseits 30 Minuten auf 150° erhitzt, beide Prodd. sodann verzuckert und aus der Differenz der beiden Resultate die Menge der vorhandenen Amylozellulose berechnet. Derartige Bestst., welche mit einem Gemisch von 2 g Brot und 40 g W. ausgeführt wurden, ergaben, daſs die Stärke im Brot nur ganz unbedeutend zurückgebildet wird, so daſs die Ggw. von Amylozellulose mit Sicherheit nur durch die qualitative MAQUENNEsche Probe nachgewiesen werden konnte. Das h. Brot enthält keine Amylozellulose, dagegen tritt diese nach einigen Stunden im Brot auf und nimmt dann mit der Zeit zu.

Da die Amylozellulose nach MAQUENNE keine einheitliche Substanz ist, sondern aufeinanderfolgende Kondensationsstufen der Stärke von verschiedener Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und Amylasewirkung vorstellt, so müssen weitere Verss. ergeben, ob beim Altbackenwerden des Brotes eine andere, weniger widerstandsfähige Amylozellulose entsteht. Die Resultate der vorliegenden Arbeit gestatten nach Ansicht des Vfs. nicht, zu folgern, daſs die Stärke des altbackenen Brotes einem anderen Nährwert besitzt, als die des frischen Brotes, während man aus der Rückb. des Mehlkleisters das Gegenteil hätte erwarten können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1356—58. [31/5.*].) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Otto Lemmermann, *Agrikulturchemie.* Bericht über das 1. Halbjahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 136—40. 1/12. 172—75. 15/12. 1903. 204—9. 1/1.) WOY.

K. Aso, *Über den Einfluſs des verschiedenen Verhältnisses von Kalk zu Magnesia auf das Wachstum des Reises.* Vegetationsverss., bei denen das Verhältnis von CaO : MgO in einem Boden, in dem es ursprünglich etwa 1 : 1 war, durch Zugabe

von $CaCO_3$, bezw. $MgCO_3$ variiert wurde, haben erkennen lassen, daſs der Kalkfaktor für Reis in Übereinstimmung mit dem von anderen Gramineen zwischen 1 und 2 liegt. Der Reis scheint eine ziemlich groſse Widerstandsfähigkeit gegen einen hohen Überschuſs an MgO zu besitzen, der die Ernte nicht so herabdrückt wie ein Überschuſs an CaO. Speziell bei Reiskulturen ist auf das richtige Verhältnis von CaO : MgO zu achten, da die Höchsternte in hohem Grade hiervon abhängig ist. Vf. hat zahlreiche japanische *Kulturböden* auf ihren Gehalt an CaO und MgO untersucht und vielfach ein ungünstiges Verhältnis gefunden. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 97—102. Sep. v. Vf.) MACH.

K. Aso, *Über die praktische Anwendung von Manganchlorid beim Reisanbau.* Ein Feldverss., bei dem neben gewöhnlicher Düngung Manganchlorid, das als Abfallprod. von Bleichpulverfabriken Beachtung verdient, angewendet wurde, hat erkennen lassen, daſs durch eine Gabe von 25 kg Mn_3O_4 pro ha ein Mehrertrag erzielt wurde, der für die Körner rund $^1/_8$ der ohne Mn-Düngung erzielten Ernte erreichte. Für das Stroh war die Mehrernte noch gröſser. Die Düngungskosten waren sehr gering. Die Verss. werden fortgesetzt. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 131—33. Sep. v. Vf.) MACH.

J. Dumont, *Über die vollständigen Humusdünger.* Die rationelle Darst. von vollständigem Humusdünger aus Torf beruht vor allem auf der Gewinnung von l. Humaten und Humusphosphaten. Um die Passivität des Torfhumus zu überwinden und zugleich die B. von Humusphosphaten zu ermöglichen, kann man sich mit Vorteil der lösenden Wirkung der Alkalicarbonate auf die organischen Substanzen des Bodens und des Absorptionsvermögens des Humus für die Phosphorsäure oder die zuvor gel. Phosphate bedienen. Ein mit einer konz. Pottaschelsg. in der zuvor phosphorsaure Tonerde gel. worden war, behandelter Humus enthielt im getrockneten Zustande 50,4% l. Substanz, 49,6% unl. Substanz, 1,6% organischen N, 2,9% P_2O_5 und 5,5% K_2O. Der l. Anteil enthielt das gesamte K_2O, 60% des N und 46% der P_2O_5. Die Phosphorsäure befand sich hier in der Form von Humusphosphaten, denn beim Ausfällen der Huminsubstanzen durch Citronensäure oder HCl fiel $^2/_3$, beim Ausfällen durch $CaCl_2$ die Gesamtmenge der Phosphorsäure mit aus. Der Humusdünger wirkte wie Hofdünger auſserordentlich befruchtend auf Kalk- und Granitboden ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1429—31. [6/6.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

D. D. Jackson, *Apparat zur direkten Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Zement.* Mit dem neuen App. gelingt eine Best. in 10 Minuten bei einer Genauigkeit von 0,01. Er besteht aus einer graduierten Bürette von 0,6 cm Durchmesser, welche oben verbunden ist mit einer Glaskugel, deren Inhalt von der Marke am Hals bis zum höchsten Gradstrich der Bürette genau 180 ccm ist. Unter der Bürette steht ein schwerer Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem hohlen Stopfen, welcher ein Trichterrohr mit Hals von gleicher Weite wie die Bürette trägt. Bis zur Marke am Hals hat der Kolben genau 200 ccm Inhalt. An der Bürette kann man das spezifische Gewicht von 0,05 zu 0,05 ablesen. — Man bringt sorgfältig gewogene 50 g der trockenen Probe in den Erlenmeyerkolben, füllt Kugel und Bürette, miſst Kerosin mit dessen Temperatur u. füllt bis zur Marke am Hals der Kugel; dann läſst man die Hälfte des Kerosins der Kugel in den Kolben laufen unter Wegwaschen des Zements von Hals und Wänden des Kolbens, dreht den

Stopfen gut ein und läfst Kerosin zulaufen bis zur 200 ccm-Marke am Hals des Kolbens, wobei keine Luft im Kolben zurückbleiben darf. Nun wird das spezifische Gewicht an der Teilung der Bürette, die Temperatur des Öles im Kolben abgelesen, Temperaturdifferenz zwischen Kolbenöl und Bürettenöl berechnet und mittels einer beigegebenen Korrektionstabelle bei dem abgelesenen spezifischen Gewicht in Rechnung gebracht. Zu beziehen durch E. GREINER, 78, John Street, New-York City. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 593—95. 15/6. [22/4.] New-York.) BLOCH.

E. E. Somermeier, *Die verschiedenen, in Kohlen vorkommenden Formen des Schwefels, deren Heizwert und ihr Einfluſs auf die nach Dulongs Formel berechneten Verbrennungswärmen.* Die Berechnung des Heizwertes von Kohlen aus der Elementaranalyse erfordert die Berücksichtigung des Heizwertes des vorhandenen Schwefels. Für die Berechnung wird gewöhnlich die DULONGsche Formel: $8080\,C + 34\,460\,(H - {}^1/_8\,O) + 2250\,S$ benutzt. Schwefel kommt in Kohlen in Form von Pyriten, Sulfaten, als organischer und als freier S vor. Bei fast allen vom Vf. untersuchten Proben war der S in Form von Pyriten und organ. S zugegen, während nur sehr wenig freier S u. kleine Mengen von Sulfaten gefunden wurden. Vf. hat untersucht, wie genau die Heizwerte der verschiedenen Formen des Schwefels mit dem in DULONGs Formel gegebenen Werte von 2250 Kalorien übereinstimmen. Es wurde deshalb zunächst an zwei Proben von gut kristallisiertem Pyrit, der sich bei der Analyse als fast reines FeS_2 erwies, durch Verbrennen verschieden zusammengesetzter Gemische desselben mit Kohle in der MAHLERschen Bombe der Heizwert von Pyrit bestimmt. Der als Mittel von sechs Beststt. erhaltene Wert beträgt für 1 g Pyrit 2637 Kalorien. Da Pyrit 53,2% S enthält, ist der Heizwert für 1 g S als Pyrit 4957 Kal. Im Kalorimeter sind die Verbrennungsprodd. $Fe_3O_4 + 6SO_3$ aq., während bei der gewöhnlichen Verbrennung von Pyrit mit Kohle die Verbrennungsprodd. $Fe_2O_3 + 4SO_2$ sind. Die Gleichung für die Differenz in der Wärmeentw. von $2Fe_3O_4 + 12SO_3$ aq. und $3Fe_2O_3 + 12SO_2$ ist: $2(264\,800) + 12(142\,500) = 3(201\,200) + 12(71\,000) + x$. $x = 784\,000$. Um die Verbrennungswärme von 1 g S bei Verbrennung in der Luft zu erhalten, müssen deshalb 2042 Kal. von dem bei Verbrennung im Kalorimeter ermittelten Werte in Abzug gebracht werden. Die Verbrennungswärme von 1 g S als Pyrit beträgt demnach bei der Verbrennung unter gewöhnlichen Bedingungen 4957—2042 oder 2915 Kal. Dieser Wert kann nur als ein der wirklichen Verbrennungswärme sehr nahekommender betrachtet werden. Soweit der Schwefel als Pyrit in der Kohle enthalten ist, ist demnach der Wert für Schwefel in der DULONGschen Formel um 665 Kal. zu niedrig, und bei Anwendung der Formel werden für jedes als Pyrit zugegene % S 6,6 Kal. zu wenig gefunden. Wird andererseits nicht berücksichtigt, daſs das Gewicht der Asche dadurch zunimmt, daſs das Fe des Pyrits aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, um in Fe_2O_3 überzugehen, so sind die Resultate für Wasserstoff nach der DULONGschen Formel um 16,2 Kal. für jedes als Pyrit zugegene % S zu hoch. Wird demnach die Formel in ihrer gewöhnlichen Form auf eine unkorrigierte Elementaranalyse angewendet, so ist das Resultat um die Differenz beider Fehler, d. h. um 9,6 Kal., zu hoch.

Über einige der bei der Oxydation von Pyrit entstehenden Prodd. und über das V. von organischem S in Kohlen soll später berichtet werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 555—68. Mai. [9/2.] Columbus, Ohio. Ohio State Univ., Metallurgical Lab.) ALEXANDER.

Hans Alexander, *Gasmessung und Gasanalyse.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1903. (Chem-Ztg. **28**. 493—98. 21/5.) WOY.

T. Katayama, *Über die Bestimmung des assimilierbaren Gehalts des Bodens an Kalk und Magnesia.* Vf. schlägt hierfür folgende Methode vor: Man siebt von dem Boden die Teilchen, die einen kleineren Durchmesser als 0,25 mm besitzen, ab und behandelt 25 g der so gewonnenen, prozentisch bestimmten Feinerde 50 Min. lang mit 50 ccm sd. 10%ig. HCl, fügt 200 ccm W. zu, kocht nochmals 10 Min. und filtriert nach 15stünd. Stehen. Bei einem Vergleich von Sandkulturen mit Vegetationsverss. auf 2 Böden, die in ihren Eigenschaften stark voneinander abweichen, hat Vf. gefunden, daſs bei Benutzung von Allium cepa als Versuchspflanze stets die höchsten Erträge erhalten wurden, wenn das Verhältnis von CaO : MgO (in assimilierbarer Form) im Boden wie 2 : 1 war. Die bei den Sandkulturen in Form von Lsgg. zugegebenen CaO- u. MgO-Mengen können als leicht assimilierbar angesehen werden, selbst wenn sie als feinverteilte Phosphate niedergeschlagen werden. Da nun bei den Bodenverss. der Gehalt an aufnehmbarem CaO und MgO nach der angegebenen Methode bestimmt u. das Verhältnis durch Zugabe von $CaCO_3$, bezw. $MgCO_3$ den Sandkulturen entsprechend geändert wurde, und da die Ergebnisse eine auffallende Übereinstimmung zeigten, ist anzunehmen, daſs die Methode verläſslich ist. Vegetationsverss. mit Erbsen und Hafer auf denselben Böden zeigten, daſs bei beiden Böden das gleiche Verhältnis von CaO : MgO sich als das günstigste erwies, bei Erbsen 3 : 1, bei Hafer 1—2 : 1. (Bull. of the College of Agric. Tokyo **6**. 103—24. 7/6.) MACH.

W. M. Gardner und **B. North**, *Beständigkeit der eingestellten Lösungen von Kaliumpermanganat und Ammoniumoxalat.* Vff. wenden sich gegen die Angaben in analytischen Lehrbüchern, daſs eine dem Licht ausgesetzte $KMnO_4$-Lsg. nach u. nach schwächer wird, und daſs man daher die Lsg. in häufigen Zwischenräumen neu einstellen muſs. Im Verfolg ihrer Arbeiten über dieses Reagens (vgl. J. Soc. Chem. Ind. **22**. 731; C. **1903**. II. 1209) stellten sie fest, daſs der Faktor von $^1/_{10}$-n. Lsgg. gegenüber Ammoniumoxalat u. Ferroammoniumsulfat nach 7 u. 12 Monaten genau der gleiche war, als bei der Darst. Solche Lsgg. behalten mindestens 12 Monate lang ihre ursprüngliche Stärke, wenn sie nur mit reinem W. aus besonders gereinigtem Salz hergestellt u. in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden, wobei es nicht nötig ist, sie dunkel zu halten. Dagegen zeigten in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrte Ammoniumoxalatlsgg. nach 7 Monaten eine Abnahme der Stärke von 100 auf 86%, so daſs sie für praktische Zwecke etwa 1 Woche haltbar gelten dürfen; festes Ammoniumoxalat u. Ferroammoniumsulfat behalten ihre Stärke unvermindert 12 Monate lang. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 599. 15/6. [18/4.] Bradford.) BLOCH.

Emile André, *Abscheidungen in essigsaurem Methylgrün.* In wss. Lsgg. von Methylgrün bilden sich bei Ggw. von Essigsäure im Verlauf von 2—3 Monaten mit der Zeit an Zahl und Umfang immer mehr zunehmende stärkekörnerähnliche Körperchen, die bei mikroskopischen Unterss. störend wirken können. Dieselben werden durch Alkalien sehr rasch gel., von schwachen SS. nicht angegriffen und von Jodlsg. in Jodkali gelb gefärbt. Ihre Natur dürfte bei ihrer verhältnismäſsig leicht zu beschaffenden gröſseren Menge bald aufzuklären sein. Jedenfalls soll man bei mikrographischen Studien immer nur frisch bereitete essigsaure Lsgg. von Methylgrün verwenden. (Z. f. wiss. Mikrosk. **20**. 412. 9/6. [5/5.] Genf. Zoologisches Lab.) ROTH-Breslau.

Konrad Helly, *Eine Modifikation der Zenkerschen Fixierungsflüssigkeit.* Vf. sucht die günstigen Wirkungen der ZENKERschen Fixierungsflüssigkeit für hämatologische Zwecke noch dadurch zu erhöhen, daſs er ein rascheres Eindringen derselben ermöglicht und zugleich die schädlichen Nebenwirkungen der Essigsäure

aufhebt. Zu diesem Zweck verwendet er die ZENKERsche Fl. ohne Essigsäure (2,5 $K_2Cr_2O_7$ 1,0 Natr. sulfuric., 5,0 Sublimat, 100,0 dest. W.) und setzt unmittelbar vor dem Gebrauch auf 100 Tle. derselben 5 Tle. käufliches Formol zu. Zweckmäßig läßt man die auf Brutofentemperatur erwärmte Mischung auch bei dieser Temperatur einwirken. Die Dauer der Einw. soll höchstens 6 Std. dauern, ev. wird bei längerer Fixierungsdauer neue formol- und essigsäurefreie Fl. verwandt. Die Weiterbehandlung ist genau wie bei der ZENKERschen Originalmischung; die Färbungen gelingen sämtlich sehr gut, namentlich mit EHRLICHs Triacidlsg. u. mit den Eosin-Methylenblaugemischen. (Z. f. wiss. Mikrosk. **20**. 413—15. 9/6. [Mai] Wien. I. Anatom. Inst.) ROTH-Breslau.

Henry Julius Salmon Sand u. **John Edward Hackford**, *Die elektrolytische Bestimmung geringer Arsenmengen.* Für die Reduktion von Arsensäure zu metallischem As ist eine hohe Überspannung der Kathode erforderlich; die Rk. kommt daher am leichtesten bei Ggw. solcher Metalle zustande, welche diese Eigenschaft besitzen, nämlich bei Ggw. von Pb oder Zn u. vermutlich auch von Hg. Pt, das eine geringe Überspannung besitzt, ist ganz unwirksam. — Die B. von AsH_3 aus Arseniten wird leichter durch Pt-Kathoden als durch solche von Cu hervorgerufen; letztere haben eine viel höhere Überspannung. Hg mit einer außerordentlich hohen Überspannung ist in diesem Fall ganz ungeeignet. Ein gewisses Maß von Überspannung scheint aber notwendig zu sein, denn platiniertes Pt ohne Überspannung ist unwirksam. — Für die Best. geringer As-Mengen empfiehlt sich die Verwendung von Pb-Elektroden. Fehler, die bei Anwendung der elektrolytischen Methoden durch Ggw. fremder Metalle verursacht werden, lassen sich durch Zusatz von Pb-Acetat oder Zn-Sulfat zu dem Elektrolyten kompensieren, ausgenommen, wenn das fremde Metall Hg ist. Bei Verwendung von Pb- oder Zn-Kathoden ist die geringste As-Menge, die sich in alkal. Lsgg. von Arseniaten und Arseniten nachweisen läßt, ungefähr 30 mal so groß wie in saurer Lsg.; Pt-Kathoden sind aber ganz ungeeignet. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 123—24. 31/5. [18/5.*].) HENLE.

G. Lunge, *Zur Analyse des Natriumnitrits.* Vf. kommt auf die Streitfrage zurück, ob bei der Analyse des Natriumnitrits die Chamäleon- oder Sulfanilsäuremethode brauchbarer ist. Er hält daran fest, daß für den Handelsverkehr nur die Chamäleonmethode als maßgebend gelten sollte. Führt man die Sulfanilsäuremethode unter Benutzung von ganz reinem, schließlich über Schwefelsäure getrocknetem Salze und bei Annahme des Endpunktes der Rk. an dem Punkte, wo eine sofortige Bläuung des Reagenspapieres eintritt, aus, so stimmen die Ergebnisse mit denjenigen der Chamäleonmethode für praktische Zwecke genügend überein. Die benutzte Stärkelsg. muß nach WEGNER (Z. f. anal. Ch. **42**. 157; C. **1903**. I. 1436) am gleichen Tage der Verwendung bereitet sein. Die Permanganatmethode versagt nur in Ggw. von ameisensauren Salzen, die aber wohl im Handelsnitrit nie vorkommen. (Chem.-Ztg. **28**. 501—2. 25/5.) WOY.

Engelbert Kettler, *Gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums.* In Fällen wo man kein Gebläse zur Umwandlung des Ca-Oxalats über $CaCO_3$ in CaO zur Verfügung hat, empfiehlt Vf., den geglühten Oxalatnd. in HCl zu lösen, die Lsg. dann möglichst zu konzentrieren, in geringem Überschusse mit verd. H_2SO_4 zu versetzten und das 4 fache Vol. abs. A. zuzugeben. Nach 10 stündigem Stehen wäscht man den Nd. durch wiederholtes Dekantieren mit abs. A. und Abgießen der Fl. durch das Filter aus und bringt ihn erst dann selbst auf das Filter. Das Filter wird getrennt verascht, der Nd. zur dunklen Rotglut erhitzt und $CaSO_4$ gewogen. (Z. f. angew. Ch. **17**. 685—86. 20/5. [15/2.].) WOY.

Theodore W. Richards und **Harald Bisbee**, *Eine schnelle und geeignete Methode zur quantitativen elektrolytischen Fällung von Kupfer.* Der Verlauf der elektrolytischen Fällung eines gegebenen Kations in reinem Zustande wird hauptsächlich beeinflufst von der Oberfläche der Kathode, der Konzentration der Lsg., der Art und Konzentration anderer gleichzeitig vorhandener Kationen und der Geschwindigkeit der Zirkulation des Elektrolyten. Vff. haben an einer Kupfersulfatlsg. die günstigsten Verhältnisse in Bezug auf Kathodenraum und Konzentration der Lsg. bei sonst gleichen Bedingungen ermittelt und zeigen, dafs es am vorteilhaftesten ist, das Volumen der Lsg. möglichst zu verringern und die Niederschlagsfläche möglichst zu vergröfsern. Dies wird dadurch erreicht, dafs ein geringes Volumen (ca. 5 ccm) der konz. (1-n.) Lsg. in den ringförmigen Raum gebracht wird, der entsteht, wenn zwei konzentrische Platintiegel unter Zwischenschaltung eines dreifufsähnlichen, einwärts gebogenen Gestells aus dünnem Glasstab ineinander gestellt werden. Zur Vermeidung von Spritzverlusten wird 1 ccm des besten Cerosins auf den Elektrolyten gebracht. Der äufsere Tiegel (die Kathode) wird in der üblichen Weise mit der Stromquelle verbunden, der innere Tiegel wird mit W. gefüllt, damit er nicht schwimmt, und durch einen einfachen, das Innere berührenden Draht die Stromverb. hergestellt. Die benetzte Oberfläche der Kathode betrug bei den Versa. der Vff. ca. 33 qcm. Die Stromstärke darf bei Beginn des Vers. nicht mehr als 2 Ampère auf 100 qcm Kathodenoberfläche (Richards, Collins u. Heimrod, Proc. Am. Acad. **35**. 148), im vorliegenden Falle also nicht mehr als 0,7 Ampère betragen. In dem Mafse, wie sich die Konzentration während der Elektrolyse verringert, mufs die Stromstärke herabgesetzt werden. Es erwies sich am vorteilhaftesten, mit einer etwas geringeren Stromstärke (0,6 Ampère) zu beginnen und nach je 10 Minuten die Stromstärke auf ca. $^2/_3$ des früheren Betrages herabzusetzen, bis so viel Cu niedergeschlagen ist, dafs keine Gefahr der B. schwammiger Ndd. mehr besteht. Die zur vollständigen Fällung erforderliche Zeit ist bei gleicher Kathodenoberfläche umgekehrt proportional der Konzentration der Lsg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 530—36. Mai. [23/2.] Chem. Lab. of Harvard College.) Alexander.

P. Jannasch und **W. Bettges**, *Die Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram durch Hydrazin und die Bestimmung der letzteren beiden Metalle.* Da Molybdänsalze in alkal. Lsg. durch Hydrazinsulfat allein gefällt werden, so mufste, um das zu verhindern, Weinsäure oder Citronensäure zugesetzt werden. Man fällt am besten in einer Porzellanschale, nachdem man auf 80° erwärmt hat, das Quecksilber mit einer ammoniakalischen Lsg. von Hydrazinsulfat und filtriert durch ein Doppelfilter. Dieses oxydiert man mit Iahalt durch HNO_3 u. bestimmt als Sulfid. Das Filtrat ist immer etwas gelb gefärbt, ohne dafs die Analyse beeinträchtigt wird. Mo kann als Trisulfid, ohne dafs das Hydrazin störend wirkt, gefällt werden. Man engt zu diesem Zweck am besten das Filtrat ein, mischt mit 60 ccm Schwefelammonium, erwärmt bis zum Farbumschlag von Gelb in Rot und setzt vorsichtig HCl hinzu. Den Nd. wäscht man mit HCl- u. H_2S-haltendem W. aus. Man verascht das Filter ohne Inhalt und oxydiert durch Einleiten von O, nachdem man das Sulfid hinzugegeben hat. Das Wolfram wird durch Hydrazin nicht gefällt. Man erwärmt die Hg und Wo enthaltende Fl. auf 70—80° und fällt mit NH_3 u. Hydrazinsulfat das Hg wie ohne Ggw. von Mo. Im Filtrat zerstört man den Überschufs des Fällungsmittels mittels HNO_3, dampft ein und bringt in einen gewogenen Porzellantiegel, der im Luftbade und zum Schlufs über dem Gebläse erhitzt wird. Die Wolframsäure liefs sich aus Na-haltiger Lsg. quantitativ nicht bestimmen u. mifslang auch aus $(NH_4)_2$-S u. SS. Versucht man, durch Hydrazinsulfat bei der Abscheidung der Wolframsäure das unl. Anhydrid

zu gewinnen, so hat man keinen Erfolg, wenn nur starke Mineralsäuren zugegen sind. Die Fällung gelingt aber, wenn man in einem Becherglase z. B. Natriumwolframat auflöst, Hydrazinchlorhydrat u. kons. HCl hinzufügt. Dann entsteht ein erst weißlicher, dann tiefgelber, zuletzt citronengelber Nd., der sich beim Kochen grün färbt. Hydrazinsalz u. S. müssen möglichst gleichzeitig zugesetzt werden, da sonst keine quantitative Abscheidung eintritt. Den Nd. sammelt man auf doppeltem Filter, wäscht mit verd. HNO_3 (1 : 10) u. verascht im Porzellantiegel. Die Resultate sind sehr genau. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2219—28. 11/6. [20/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Ralph H. Maxson, *Volumetrische Bestimmung von Gold.* Vf. weist die Einwände, welche RUPP (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3961; C. **1904**. I. 217) gegen die Methode von GOOCH u. MORLEY (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **8**. 261; C. **98**. II. 847. 1033; vgl. auch MAXSON, Am. J. Science, SILLIMAN [4] **16**. 155; C. **1903**. II. 852) geltend gemacht hat, in allen Teilen zurück. Die genannte Methode ist bei Gebrauch von $^1/_{100}$-n. Jodlsg. u. Thiosulfatlsg. in der Hand eines geübten Analytikers genau genug zur Best. kleiner Mengen Gold (bis $^1/_{100}$ mg), die ebensowenig absurd ist, wie die Wägung einer Substanz auf $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ mg, obgleich natürlich der mögliche prozentuale Fehler bei Ermittlung sehr geringer Mengen größer ist. Die *Zers. von Aurojodid*, die nach RUPP eine Hauptquelle von Fehlern bei der GOOCH-MORLEYschen Methode sein soll, vollzieht sich nach Verss. des Vfs. so langsam, daß dieselbe nicht in Betracht kommen kann. Als Maß der Zersetzungsgeschwindigkeit des Aurojodids diente die Zeit, welche verging, bis eine farblose, mit Stärke versetzte Lsg. Bläuung zeigte. Diese Zeit betrug im Mittel 17 Minuten, während eine Best. selbst nicht mehr als 10 Minuten in Anspruch nimmt. — Die von RUPP empfohlene Methode der Best. von Au durch Reduktion mit As_2O_3 in saurer Lsg. hat dem Vf. ungenaue Resultate geliefert, da die Fällung nicht bei Ggw. von freier S., dagegen bei Zugabe von $KHCO_3$ vollständig ist. Halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade bewirkte noch keine Veränderung des Bicarbonats im Sinne der Bindung einer merklichen Menge Jod. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **17**. 466—70. Juni. Yale Univ. Kent Chem. Lab.) MITTASCH.

P. Jannasch und **W. Bettges**, *Die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin.* III. Mitteilung. Zur Herst. reinen Materials lösten die Vff. Palladium in Königswasser. Die Rk. verlief stürmisch, es blieb aber ein Rückstand ungelöst. Die Lsg. hinterließ eine blasige, dunkelbraune M. von Palladiumchlorür. Dessen HCl-saure Lsg. wurde nun mit einem Überschuß von Hydrazinsulfat gefällt. Dabei wurde das Palladium als flockige M. nach einiger Zeit am Boden abgeschieden, während die überstehende Fl. noch gelb blieb. Der ausgewaschene u. geglühte Nd. bildete ein schwarzes Pulver, bestehend aus einem Oxydgemenge, und enthielt bis 1 : 5% Cu. Nach der Reduktion durch H_2 wurde wieder aufgelöst u. in derselben Weise noch zweimal gefällt. Die gelbe Farbe des ersten Filtrats rührt nicht von Pd her. Durch H_2S wurde Cu, durch $(NH_4)_2S$ Fe und ein nicht definiertes Element abgeschieden. Die quantitative Bestimmung des Pd gestaltet sich ähnlich, wie eben beschrieben wurde. Die Wägung nimmt man im Asbestglührörchen vor, dessen eine Seite trichterförmig erweitert ist. Nachdem man den Nd. hineinfiltriert u. ausgewaschen hat, reduziert man nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 120—130° mit Wasserstoff. Das Metall ist mattsilbergrau. Die Fällung gelingt am besten im Becherglase. Bei mittlerer Temperatur von 40—50° entsteht ein schmutziggrüner Nd. in Form kleiner Schüppchen, der ein Additionsprod. mit Hydrazinsulfat darstellt. Das erste Fällungsprod. in der Hitze ist ein schwarzes Pulver, von größerem Gewicht als das Aus-

gangsmaterial, unl. in Königswasser. Wahrscheinlich ist es ein Suboxyd in einer Zus., die nach den Bedingungen variiert. Die Trennung von Palladium und Kalium versuchten die Vff. mit Erfolg aus einer sauren Lsg. von Palladiumchlorür und Kaliumchlorid. Sie verfuhren zuerst, wie wenn Pd allein vorhanden wäre, u. zerstörten im Filtrat das Hydrazin durch rauchende HNO_3. Zuletzt gaben sie H_2SO_4 hinzu u. wogen als K_2SO_4. Die Trennung von Na gelingt in gleicher Weise. Aus einer Lsg., die $MgSO_4$ und Pd enthielt, konnte dieses auch quantitativ abgeschieden und jenes als Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt werden. Zn läfst sich nach Abscheidung des Pd als Carbonat auch bei Anwesenheit von Hydrazinsulfat fällen. Ist Eisen vorhanden, so mufs, bevor es abgeschieden werden kann, das Hydrazinsulfat durch HNO_3 zerstört werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2210—19. 11/6. [20/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Dioscoride Vitali, *Nochmals über die Van Deensche Reaktion.* (Gaz. chim. ital. **34**. I. 348—58. — C. **1904**. I. 1106.) ROTH-Breslau.

Hans H. Pringsheim, *Über den Gebrauch des Natriumsuperoxyds zur qualitativen Analyse organischer Substanzen.* Das vom Vf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4244; Amer. Chem. J. **31**. 386; C. **1904**. I. 401. 1427) für die quantitative Best. von Halogenen, Phosphor und Arsen, und von v. KONEK (Z. f. angew. Ch. **16**. 516; C. **1903**. II. 217) für die Ermittlung des Schwefelgehaltes organischer Prodd. ausgearbeitete Schnellverf. läfst sich für qualitative Zwecke wie folgt vereinfachen: Eine Messerspitze des vorrätig zu haltenden Gemisches von 1 Teil Na_2O_2 mit $^1/_{25}$ Teil Naphtalin oder Zimtsäure bringt man in eine eiserne Eprouvette, fügt einige Körnchen des festen, bezw. einige Tropfen des fl. Prüfungsmaterials hinzu und erhitzt, bis Rk. eintritt, was sich durch ein deutlich wahrnehmbares Geräusch zu erkennen gibt. Dann kühlt man ab, verd. mit etwas W. und teilt die Lsg. in zwei Teile. Den einen säuert man mit HNO_3, den anderen mit HCl an. In der salpetersauren Lsg. fällt man die *Halogene* mit $AgNO_3$, die *Phosphorsäure* mit NH_4-Molybdat; aus der salzsauren Lsg. wird die *Schwefelsäure* mit $BaCl_2$ und das *Arsen* als As_2S_3 oder arsensaure Ammoniakmagnesia abgeschieden. Will man Jod u. Brom neben Chlor nachweisen, so gibt man zu der schwach salpetersauren Lsg. Chlorwasser und schüttelt mit CS_2 aus. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2155—56. 11/6. [5/5.] Cambridge. Mass.) STELZNER.

R. Gnehm und **F. Kaufler**, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd.* Die Methode beruht auf der Bindung des Formaldehyds durch Kondensation mit sulfanilsaurem Natrium, Übertreiben des Methylalkohols durch Dest. und Best. der D. des Destillats. In sd. 35 ccm W. gibt man nach u. nach 90 g krist. sulfosaures Natrium, kocht bis zur völligen Lsg., kühlt dann schnell ab, zerteilt den Kristallkuchen mit einem Glasstabe und läfst genau 20 ccm der zu untersuchenden Formaldehydlsg. zufliefsen. Man verschliefst mit einem Kork und läfst unter zeitweiligem Schütteln 3—4 Stdn. stehen, oder man stellt den Kolben in ein Wasserbad, das auf 35—40° gehalten wird, wobei die Rk. in $1^1/_2$—2 Stdn. vollzogen ist. Man destilliert nunmehr aus einem Ölbade oder Sandbade 30—35 ccm ab, spült den Kühler mit W. ab, füllt das Destillat auf 50 ccm auf und bestimmt seine D. sehr genau bei 15°. $D^{15}_{15} = 1-0{,}00189\ p + 0{,}00002\ p^2$, worin $p = g$ Methylalkohol in 100 ccm bedeutet. Nach zahlreichen Bestst. können die Resultate dieser Methode höchstens um 0,5—0,6 g in 100 ccm Fl. vom wirklichen Gehalte abweichen. Unter Zugrundelegung der Formel geben Vff. eine D. Tabelle für Gehalte von 0,1—10 g Methylalkohol in 100 ccm Fl. (Z. f. angew. Ch. **17**. 673—76. 20/5. [Febr.] Zürich. Techn. chem. Lab. des Eidg. Polytechn.) WOY.

A. Seyewetz und **Gibello**, *Über die Bestimmung des Formaldehyds und seiner Polymeren.* In der Kälte reagieren Formaldehyd und Natriumsulfit allein nicht auf einander. Zusatz von H_2SO_4 zu dieser Lsg. ruft Zers. des Sulfits in Bisulfit und Sulfat hervor, wobei das Bisulfit sofort vom Formaldehyd absorbiert wird. Da die Formaldehyd-Bisulfitverb. gegen Phenolphtaleïn neutral reagiert, entfärbt die H_2SO_4 das Phenolphtaleïn nicht eher, als bis sämtlicher Formaldehyd in die Bisulfitverb. übergegangen ist. Die Rk. verläuft also im Sinne der folgenden Gleichung:

$$6Na_2SO_3 + 2(CH_2O)_3 + 3H_2SO_4 = 2[(NaHSO_3)_3 \cdot (CH_2O)_3]_2 + 3Na_2SO_4.$$

Diese Rk. läfst sich sehr gut zur raschen Titration der Formaldehydpolymeren verwenden. Man benutzt für derartige Best. eine etwa 20%ig. Natriumsulfitlsg., ermittelt zuvor in 20 ccm dieser Lsg. in Ggw. eines Tropfens einer alkoh. 2‰ig. Phenolphtaleïnlsg. die Menge titrierter S., welche zur Neutralisation der alkal. Rk. der Sulfitlsg. nötig ist, löst dann in 20 ccm der Natriumsulfitlsg. 0,5—0,7 g des fraglichen Trioxymethylens auf und titriert. Ein Überschufs von Natriumsulfit ist notwendig, um die augenblickliche B. der Bisulfitverb. zu sichern. Vorteilhaft ist, nicht mehr Phenolphtaleïn zuzusetzen, als gerade nötig ist. — Längere Zeit an der Luft getrocknetes Trioxmethylen ergab nach dieser Methode einen Gehalt von 91% CH_2O, käufliche Formaldehydlsg. einen solchen von 37,5%. Ebenso ermöglicht dieses Verf., den Formaldehydgehalt sehr stark verd. Lsgg. mit einer Genauigkeit zu bestimmen, die von den anderen Methoden nicht erreicht wird. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 691—94. 5/6. Lyon. Schule f. techn. Chem.) DÜSTERBEHN.

Constantin Kollo, *Eine neue Methode zur raschen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch.* 10 ccm Milch pipettiert man in ein 100 ccm Fläschchen an, setzt 1,5 ccm 20%ig. Kalilauge und nach dem Umschütteln 25 ccm Ä. zu, schüttelt 5 Minuten lang, kühlt in k. W. ab, setzt 2 g gepulverten Traganth zu und schüttelt von neuem. Von der klaren Ätherschicht mifst man 10 ccm in ein trockenes, vorher gewogenes Glasstöpselgläschen ab und stellt sowohl das Gewicht dieser 10 ccm als auch dasjenige von 10 ccm reinen Ä. fest. Die Differenz ergibt das Gewicht des in 10 ccm Ä. gel. Milchfettes. Multipliziert man diese Zahl mit 25 und dividiert durch die D. der Milch, so erhält man die Gewichtsprozente Milchfett. (Pharm. Post **37**. 305—6. 29/5.) DÜSTERBEHN.

A. P. Bryant, *Die schnelle Bestimmung von Fett mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff.* Für die Best. von Fett in Nahrungs- und Futtermitteln empfiehlt Vf. die Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff an Stelle der bisher üblichen Extraktionsmittel (Ä., PAe., CS_2). Als Vorteile werden angeführt, dafs CCl_4 1. so schnell löst, dafs in allen Fällen 2 Stdn. zur vollständigen Extraktion genügen, 2. nicht brennbar und darum ungefährlich und 3. billig ist. Vf. benutzt einen KNORRschen App. mit Fettflaschen von 2,5 Zoll Durchmesser u. Höhe. Für jede Extraktion werden 3, bei sehr fettreichen Substanzen 1—2 g Material und 30 ccm CCl_4 angewendet. Die Flaschen werden im Dampfbade so erhitzt, dafs das Lösungsmittel in lebhaftes Sieden gerät. Um eine Kondensation in den unteren Teilen des App. zu verhindern, werden die Flaschen mit einem aus zwei Stücken bestehenden Konus aus Kupferblech umgeben, der bis an die Basis des Extraktionsrohres heranreicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 568—73. Mai. [8/3.] The Glucose Sugar Refining Co., The Rookery. Chicago, Ill.) ALEXANDER.

Hugo Kühl, *Bestimmung der Verseifungszahl des Bienenwachses nach v. Hübl.* Vf. hat die verschiedenen Modifikationen der HÜBLschen Verseifungsmethoden nachgeprüft und gefunden, dafs die Verseifungszahl naturgemäfs stets schwankt, dafs

sie am sichersten u. einfachsten aber nach der RÖTTGERschen Modifikation bestimmt wird. RÖTTGER (Chem-Ztg. **26**. Nr. 98) verwendet 3 g Wachs und führt die Verseifung durch einstündiges Kochen am Rückflufskühler auf dem Drahtnetz bei kleiner Flamme aus. Bei reinem Bienenwachs liegt die Verseifungszahl in diesem Fall zwischen 92 und 97. (Pharm. Zeitung **49**. 492. 11/6.) DÜSTERBEHN.

Lucien Robin, *Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein.* Sie beruht darauf, dafs man im Weine die gesamte S. bestimmt und darauf durch Wasserdämpfe u. zugleich Erhitzen der Untersuchungsprobe, die in einem offenen Kolben sich befindet, die flüchtigen SS. verjagt; man bestimmt dann die fixen SS. im Rückstande und berechnet aus der Differenz der gesamten u. fixen SS. den Verlust an Acidität, d. h. die flüchtigen Säuren. Für das Verf. wendet Vf. einen in der Abhandlung durch Zeichnung erläuterten App. an, in dem man zwei Beststt. zugleich auszuführen im Stande ist. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 531—33. 1/6. Paris.) PROSKAUER.

Albert Reichart und **G. Purucker**, *Über Extraktbestimmungen in Gersten.* Das von den Vff. beschriebene Verf. ist eine Modifikation des von WINDISCH (Das Chem. Lab. des Brauers, Aufl. 5. S. 247) angegebenen. Es wird verwendet: 1. eine 2%ige gut verriebene Lsg. von „Diastase MERCK", deren Gehalt an W. bekannt sein mufs. Zur Best. der koagulierbaren, bezw. nicht in Lsg. gehenden Anteile der Diastase werden 2 g durch Zugabe von W. im Maischbecher auf 100 g gebracht u. ½ Std. bei 45° gehalten, sodann wie beim Maischprozefs auf 70° gebracht, 1 Std. stehen gelassen und nach dem Abkühlen und Ergänzen auf 100 g filtriert; vom Filtrat bestimmt man D. und erfährt dadurch die Extraktmenge, welche, als von der Diastase herrührend, von der gefundenen Menge Gerstenextrakt abzuziehen ist. — 2. Ein Darrmalzauszug, aus 200 g hellem, geschrotenem Malz mit 800 ccm W. (6—8 Stdn.) hergestellt; von der ausgepreßten und dann filtrierten Fl. wird die D. bestimmt. Der Extraktgehalt betrug bei den Verss. ca. 6—7% WINDISCH — 3. Grünmalzauszug, der wie unter 2. beschrieben aus einem auf einer Horde bei gelinder Wärme getrockneten Grünmalz hergestellt wird. Die klar filtrierte Fl. wird auf ihren Gehalt an koagulierbaren Eiweifskörpern, wie unter 1. angegeben, unters. Es wurden auf einen 7%igen Malzauszug etwa 0,12 g koaguliertes Eiweifs (auf 100 g Extrakt etwa 1,8 g) gefunden. Am wirksamsten von den 3 diastatischen Auszügen erwies sich derjenige aus getrocknetem Grünmalz, am wenigsten wirksam „Diastase MERCK". — Für die Best. wird das Gerstenschrot in Mehlschrot umgewandelt und 25 g davon für die Extrakt-, 5 g für die Wasserbest. verwendet. Erstere Menge bleibt mit 100 ccm dest. W. 15—16 Stdn. lang, bis Durchdringung des Mehles mit W. stattgefunden hat, stehen, wird dann durch 20—25 Min. langes Stehen im sd. Wasserbad verkleinert und der Kleister nach dem Abkühlen mit 8—10 g des Malzauszuges 30—35 Min. lang verflüssigt. Nach der Verflüssigung wird die Maische in den Maischbechern mit eingelegtem Rührwerk auf dem Sandbade ½ Std. gekocht, dann vorsichtig auf 45° abgekühlt und der Rest des Malzauszuges zugefügt. Es wird wie bei Malz hinaufgemaischt — jede Minute um 1° — bis auf 70° und dabei 1 Std. lang stehen gelassen. Nach dem Abkühlen wird das Maischgut auf 450 g gebracht, filtriert, und vom Filtrat wird pyknometrisch die D. bestimmt. Die Berechnung der Resultate geschieht auf die gewöhnliche Art und wird an Beispielen erläutert. Nach Beendigung der Verss. wird von jedem Becher eine Treberprobe im Reagensglase gekocht und nach dem Abkühlen damit die Jodprobe gemacht.

Vff. teilen die Resultate mit, die sie bei verschiedenen Gersten nach obigem Verf. erlangt hatten. Man kann sich darnach über die Menge und den Preis des

aus einer Gerste gewinnbaren Extraktes unterrichteten. (Z. f. ges. Brauw. **27**. 345—48. 366—71. Mai. Betriebslab. der Spatenbrauerei München.) PROSKAUER.

August Herrmann, *Über die Bestimmung des Glycerins im Harn.* Von den zur quantitativen Best. von Glycerin angegebenen Verfahren ist das von ZEISEL u. FANTO (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **5**. 729; C. **1902**. I. 1424) das genaueste; es besteht in der Umwandlung des Glycerins durch kochende HJ im Isopropyljodid, das mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. eine bestimmte Menge AgJ liefert. Bei Anwendung dieser Methode auf Harn entsteht aus dessen Schwefelverbb. H_2S, der zuvor durch Einschaltung einer Peligotröhre voll 5%iger Natriumarsenitlsg. entfernt wird. Da aber normaler Harn stets eine kleine Menge flüchtigen Alkyljodids (vielleicht normal vorhandener Glycerinphosphorsäure entstammend) liefert, empfiehlt es sich, an einem voraufgehenden Normaltage, dann an einem Glycerintage das Verf. auszuführen. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 422—31. Karlsbad.) NEUBERG.

Felix Oefele, *Vorschlag zu einer Vereinbarung für systematische Kotanalysen.* Der vom Vf. in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilte und eingehend begründete Entwurf umfaßt die Abschnitte: Auswahl der Untersuchungsmethoden, Auswahl der untersuchten Stoffe, Vorunters. (A. Entleerung, B. Physikalische Unters.), Qualitative Unters., Mkr. Unters., Quantitative Unters. Eine Wiedergabe des Entwurfs in Form eines kurzen Auszuges ist nicht möglich, weshalb auf das Original verwiesen werden muß. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 239—73. [14/5.] Neuenahr.) DÜSTERBEHN.

W. P. Atwood, *Die Anwendung von Anilinöl bei der Bestimmung der Beschwerungsmittel in Anilinfarben.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß Anilinöl, als vorzügliches Lösungsmittel für Anilinfarben, vorteilhaft bei der Best. der Beschwerungsmittel derselben verwendet werden kann, u. zwar besonders dann, wenn die betreffenden basischen Farbstoffe, z. B. Methylenblau, in starkem A. wl. sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 573. Mai. Lowell, Mass. Hamilton Mfg. Co.) ALEXANDER.

C. Glücksmann, *Zur quantitativen Gerbstoffbestimmung. Vorläufige Mitteilung.* Das THOMSsche Verf. (Apoth.-Ztg. **18**. 389; C. **1903**. II. 215) hält Vf. für nicht zuverlässig und einwandsfrei, während das MERCKsche Prinzip der Ausfällung des Gerbstoffes durch Formaldehyd (MERCKs Jahresber. **1895**. 14) nach den Beobachtungen des Vfs. richtig angewandt, eine geradezu analytisch ideale Beantwortung der quantitativen Gerbstoffbest. ermöglicht. Vf. bittet, ihm für die nächsten 2 Jahre die folgenden Themata zur Bearbeitung zu überlassen: 1. Wertbest. von Acid. tannic. des Handels, — 2. und 3. Gerbstoffbest. in den Drogen und den aus diesen hergestellten Extrakten u. Tinkturen, — 4. Technische Gerbstoffbewertung, 5. Gerbstoffbest. in den Nahrungsmitteln, — 6. Vers. eines analytischen Ganges der verschiedenen Gerbstoffe unter Benutzung der von KUNZ-KRAUSE entworfenen Klassifikation. (Z. Österr. Apoth.-V. **42**. 601—4. 11/6.) DÜSTERBEHN.

T. F. Harvey, *Bestimmung der Jodabsorption des Terpentinöles.* Die WIJSsche Methode der Best. der Jodzahl scheint den Gehalt an ungesättigten Verbb. richtig anzuzeigen, u. sie könnte zur Unterscheidung von Pinen u. Limonen, den hauptsächlichen *Terpenen* des Terpentin- u. Citronenöls, von Wichtigkeit sein, da letzteres seit einigen Jahren mit rektifiziertem Terpentinöl gefälscht wird. Theoretisch sollte Limonen 4, Pinen 2 Halogenatome addieren, die betreffenden Jodzahlen sind der Theorie nach 372 u. 176. Drei Proben von amerikanischem Terpentin gaben Jodzahlen von 166, 198 und 221, während die ersten 10% des Destillates von 6 Proben Citronenöl Werte zwischen 334 u. 339 gaben. Bei näherer Unters. wegen

der bei denselben Proben nicht immer übereinstimmenden Resultate fand Vf., daſs die Menge des vom Terpentinöl absorbierten Halogens sowohl vom Überschuſs der angewendeten Jodlsg., als auch vom Charakter des in der WIJSschen Lsg. vorhandenen überschüssigen Halogens, ob J oder Cl im Gemenge mit JCl ist, abhängt, ferner soll das Jodkalium zugefügt werden, bevor verdünnt worden ist (vgl. auch ARCHBUTT, J. Soc. Chem. Ind. **23**. 306; C. **1904**. I. 1670). (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 413—14. 30/4. [30/3.] Nottingham.) BLOCH.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Unterscheidung einiger Gummisorten des Handels.* Vf. studierte eine Reihe von Gummisorten, und zwar solche von Acajou-, Aden-, Ägyptischem, Amrad-, Australischem, Arabischem, Bombay-, Cap-, Embavi-, Gedda-, Ghatti-, Ghexiereh-, Halebi-, La-Plata-, Mogador-, Ostindischem, Persischem und Senegal-Gummi, auf ihre Löslichkeit in W., A. und Essigsäure und auf das Verhalten dieser Lsgg. gegen eine Reihe von Reagenzien. Die Abhandlung enthält eine eingehende Beschreibung der einzelnen Verss., sowie eine kritische Besprechung und Zusammenstellung der erhaltenen Resultate. Bezüglich der Einzelheiten muſs auf das Original verwiesen werden. (Pharm. Centr.-H. **45**. 371—74. 19/5. 389—99. 26/5. 409—15. 2/6. 433—37. 9/6. 449—56. 16/6. 469—74. 23/6.) DÜSTERBEHN.

G. Fendler, *Über die Untersuchung des Rohkautschuks.* Folgende vom Vf. ausgearbeitete Methode gestattet, in einer Operation Reinkautschuk, Harz und unl. Verunreinigungen im Rohkautschuk in einfachster Weise zu bestimmen. — In dem fein zerschnittenen Durchschnittsmuster bestimmt man zunächst das W. durch Trocknen über H_2SO_4. Alsdann übergieſst man 2 g des trocknen Kautschuks in einem 100-ccm-Meſskölbchen mit PAe., läſst unter häufigem Umschütteln stehen, bis nichts mehr in Lsg. geht, was im ungünstigsten Falle 24 Stunden dauert, füllt mit PAe. auf 100 ccm auf, mischt durch und läſst kurze Zeit absetzen. Inzwischen beschickt man ein ALLIHNsches Röhrchen mit einer 1—1,5 cm hohen Schicht Glaswolle, setzt es auf ein 50-ccm-Meſskölbchen u. filtriert durch das Röhrchen so viel der PAe.-Kautschuklsg., daſs das Kölbchen bis zur Marke gefüllt ist. Man setzt das Röhrchen alsdann auf ein anderes, beliebiges Gefäſs, filtriert den Rest der Kautschuklsg. durch, spült den Bodensatz auf das Glaswollefilter, wäscht mit PAe. gut aus, trocknet und wägt. Durch die Gewichtszunahme erfährt man die Menge der in 2 g des getrockneten Rohkautschuks enthaltenen unl. Verunreinigungen.

Die zuerst abfiltrierten 50 ccm der Kautschuklsg. gibt man jetzt in einen gewogenen 200-ccm-Kolben, spült mit kleinen Mengen PAe. nach, so daſs das Vol. der Lsg. etwa 60 ccm beträgt, gieſst unter Umschwenken 70 ccm absolut. A. hinzu, und schüttelt den verschlossenen Kolben kräftig mehrere Minuten lang. Man gieſst das klare oder fast klare PAe.-A.-Gemisch von dem gewöhnlich zu einem Klumpen zusammengeballten Reinkautschuk ab, wäscht letzteren mit etwas A. nach und trocknet Kolben nebst Inhalt im Wassertrockenschrank, wobei man die Verdampfung des A. und PAe. durch öfteres Einblasen von Luft beschleunigt. Die Gewichtszunahme des Kolbens gibt die in 1 g des getrockneten Rohkautschuks enthaltene Menge Reinkautschuk an.

Zur Best. des Harzgehalts destilliert man das mit dem Waschalkohol vereinigte, vom gefällten Reinkautschuk abgegossene PAe.-A.-Gemisch aus einem gewogenen Kölbchen ab und trocknet den Rückstand. Die Gewichtszunahme des Kölbchens gibt die in 1 g des getrockneten Rohkautschuks enthaltene Harzmenge an. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 208—14. [13/5.] Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERB.

G. Fendler, *Über die neueren Methoden der Kautschukuntersuchung, speziell in ihrer Anwendung auf Rohkautschuk.* Vf. hat eine Reihe von Rohkautschukmustern

vergleichsweise nach 3 verschiedenen Methoden, und zwar nach der im vorst. Ref. beschriebenen, nach der HARRIESschen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2991; **35**. 3256. 4429; **36**. 1937; C. **1901**. II. 1007; **1902**. II. 1259; **1903**. I. 335; II. 201) u. nach der C. O. WEBERschen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35** 1947; **36**. 3103; C. **1902**. II. 136; **1903**. II. 1027; vgl. auch Gummizeitung, **1904**. Nr. 26) untersucht und dabei folgendes festgestellt. — 1. Die Methoden von HARRIES und WEBER liefern untereinander übereinstimmende Werte für den Kautschukgehalt im Rohkautschuk. — 2. Die HARRIESsche Methode ist wegen ihrer beträchtlich einfacheren Ausführbarkeit in der vom Vf. angegebenen Modifikation der WEBERschen vorzuziehen. — 3. Die HARRIESsche sowohl wie die WEBERsche Methode liefert bei manchen Kautschuksorten beträchtlich zu hohe Werte für den Kautschukgehalt. — 4. Die nach der HARRIESschen und WEBERschen Methode gefundenen Zahlen für die unl. Bestandteile des Kautschuks sind unzutreffend. — 5. Die Alkoholfällungsmethode liefert in der vom Vf. angegebenen Ausführungsform (s. vorst. Ref.) für Rohkautschuk brauchbare Zahlen und empfiehlt sich daher ihrer Einfachheit wegen für die Analyse des Rohkautschuks. — Das HARRIESsche Nitrosit c und die WEBERsche N_2O_4-Verb. scheinen zueinander in einfacher Beziehung zu stehen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 215—38. [13/5.] Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

E. Valenta, *Eine einfache Methode zur Ermittlung des Gehaltes von Papier an verholzten Fasern mittels des Kolorimeters.* Zur Verwendung kommt als Holzschliffreagens eine Lsg. von Anilinsulfat 1 : 10. Die Standardfarbstofflsg. stellt man sich durch Abstimmen von Naphtolgelb S oder von Mikadogoldgelb (Farbwerk Mühlheim) mit einem geeigneten sauren roten Farbstoffe ev. unter Zusatz geringer Mengen einer Lösung eines ebensolchen blauen Farbstoffs her. Man läfst ein Stück 100%iges Holzschliffpapier sich mit dem Reagens vollsaugen und bringt es in einer dünnwandigen Glasschale unter das mit W. gefüllte Rohr eines Kolorimeters, welches 2 in 1 oder $^1/_2$ ccm geteilte Röhren von je 100 ccm Fassungsraum hat. Ein befeuchtetes ungefärbtes Stück desselben Holzschliffpapiers bringt man unter das zweite Rohr u. füllt eine genügende Menge der ungefähr abgestimmten Farbstofflsg. in das zweite Rohr. Dann bringt man durch Ablassen von Fl. beide Gesichtsfeldhälften im Okular auf gleiche Intensität der Färbung und setzt, wenn nötig, so lange tropfenweise sehr verd. Lsgg. entsprechender Farbstoffe zu, bis die Nuance der im Kolorimeterrohr befindlichen Farbstofflsg. der Färbung der unter dem Wasserrohre befindlichen gefärbten Papierprobe entspricht. Alsdann wird durch Ablassen von Fl. auf gleiche Farbenintensität eingestellt und bis zum Teilstrich 100 ccm mit W. nachgefüllt. Von dieser Farbstofflsg. entspricht 1 ccm = 1% Holzschliffgehalt.

Die Richtigkeit der Einstellung prüft man durch ein zweites Papier genau bekannten Holzschliffgehaltes, etwa 50%iges, wobei sich bei entsprechendem Ablassen von Fl. in der Farbentönung Übereinstimmung zeigen mufs, anderenfalls der Nuancierungsfarbstoff ungeeignet war. Zur Vornahme der Unters. wird das zu prüfende Papier in der Schale mit dem Reagens übergossen, nach 10 Minuten der Überschufs abgegossen und die Schale unter das Wasserrohr gestellt. Die zweite Schale mit dem gleichen, nur mit W. befeuchteten Papier kommt unter das mit Farbstoff gefüllte Rohr, und es wird so lange Farbstofflsg. aus dem Rohr abgelassen, bis beide Gesichtshälften im Okular gleich gefärbt sind. Die Teilstrichzahl auf dem mit der Farbstofflsg. gefüllten Rohre gibt direkt den Gehalt des Papiers an Holzschliff in Prozenten an. Gut geleimte Papiere werden durch A., der mit Essigsäure angesäuert wird, entleimt u. mit reinem A. ausgewaschen. Für Papiere, deren Holzschliffgehalte weniger als 10% beträgt, verwendet man die Farstofflsg. mit der neunfachen Menge W. verd., so dafs 1 ccm = $^1/_{10}$% Holzschliff ist. (Chem.-

Ztg. **28**. 502—3. 25/5. Wien. Photochem. Lab. der k. k. Graphischen Lehr- und Vers.-Anstalt.) WOY.

Technische Chemie.

Rudolf Schenck, *Theorie des Hochofenprozesses.* (Vortrag vor dem Rheinischen Bezirksverein deutscher Chemiker.) Vf. präzisiert die Stellung der physikalischen Chemie als Hilfsmittel bei der Beantwortung technischer Fragen. Die komplizierten Gleichgewichte, die sich im Hochofen zwischen C, Co, O_2, CO_2, Fe, FeO etc. herstellen, werden an der Hand von Verss. des Vfs. besprochen (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1231; C. **1903**. I. 1169). Der Einfluſs von Druck und Temperatur u. von der Ggw. von Mn auf das Gleichgewicht wird diskutiert. Schlieſslich skizziert Vf. mit Hilfe der abgeleiteten Gleichgewichtskonstanten die Rkk., die in den verschiedenen Teilen des Hochofens vor sich gehen. (Z. f. Elektrochemie **10**. 397—406. 10/6. [17/5.] Marburg.) W. A. ROTH-Berlin.

St. Laszczynski, *Elektrolytische Metallgewinnung aus Erzen mittels unlöslicher Anoden.* (Vgl. DRP. 144282; C. **1903**. II. 696.) Die Anwendung von Diaphragmen kann in vielen Fällen durch ein Verf. ersetzt werden, das im Prinzip als eine Schichtung von Flüssigkeiten bei senkrechter Elektrodenanordnung zu bezeichnen ist. Dasselbe besteht in der praktischen Ausführung darin, daſs man z. B. bei der Elektrolyse von Ferrosulfatlsg. die unl. Anode in eine eng anliegende Umhüllung aus porösem Stoff bringt. Durch das fortwährende Abflieſsen der an der Elektrode entstehenden H_2SO_4 wird die Fe-haltige Fl. der Umgebung hinweggespült, so daſs sich in kürzester Zeit die Anode in verd. eisenfreier H_2SO_4 befindet, eine oxydierende Wirkung der Anode auf die Ferroionen also ausgeschlossen ist. Das Verf. kann nicht bei einer Lsg. von Chromoxydkali angewendet werden, weil hier das Chrom Bestandteil des Anions ist und als solcher durch die Hülle zur Anode wandert; ebensowenig könnte durch die Anordnung eine Oxydation der H_2SO_4 zu Perschwefelsäure verhindert werden. Dagegen wird die Oxydation von Mangansulfat zu Übermangansäure unmöglich gemacht.

Die Dicke der Umhüllung muſs, wie näher ausgeführt wird, in umgekehrtem Verhältnis zur Stromdichte stehen. Der an der Anode sich entwickelnde O kann auch bei straff anliegender Hülle (eine lose Hülle ist wenig wirksam) entweichen. — Eine praktische Anwendung findet das Verf. bei der *elektrolytischen Gewinnung von Cu und Zn* direkt aus den Erzen mit Hilfe unl. Anoden. Die bei gewöhnlicher Versuchsanordnung eintretende Oxydation eisenhaltiger Cu-Lauge, die zur Wiederauflösung des niedergeschlagenen Cu führt, wird hierbei völlig vermieden. Ähnlich ist bei der Elektrolyse von Zn-Lsgg. die B. von Übermangansäure an den unl. Pb-Anoden ausgeschlossen. (Elektrochem. Ztschr. **11**. 54—56. 11/6.) MITTASCH.

W. J. Sharwood, *Über das Abtreiben von silber- oder gold- und silberhaltigen Platinlegierungen.* Vf. wollte feststellen, in welchem Grade Pb beim Abtreiben von Pt-Legierungen zurückgehalten und Pt bei der Scheidung in Lsg. gebracht wird; das Pt enthielt wenig Ir, Au war durch zweimaliges Fällen mit SO_2 und Schmelzen mit Borax gereinigt, Ag durch Reduktion von AgCl dargestellt und enthielt keine Spur von Au u. Cu, und das Pb war praktisch silberfrei; es wurden in jedem Falle zwei Trennungssäuren angewendet, Nr. 1 aus gleichen Volumen W. und HNO_3 vom spez. Gewicht 1,42, Nr. 2 aus 1 Vol. W. und 2 der S. bereitet.

Die in Tabellen zusammengestellten Versuchsresultate lassen sich in folgendem zusammenfassen: Das beim Prozeſs zurückgehaltene Pb nimmt ab, und gleichzeitig

steigt das in Lsg. gehende Pt, wenn eine Vermehrung des Ag-Gehaltes im Pt stattfindet. Eine Zunahme von Au bei gleichbleibenden Mengen von Ag u. Pt scheint die Löslichkeit des Pt zu vermindern, doch sind darüber ausgedehntere Unterss. nötig. Die Zurückhaltung von Pb scheint hauptsächlich mit der Schmelzbarkeit des Kornes zusammenzuhängen, da die Oxydation praktisch aufhört, wenn das Korn erstarrt. Über die Einzelheiten der Verss. siehe das Original. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 412—13. 30/4. [25/3.] New-York.) BLOCH.

L. **Meunier**, *Alkalisierung des Zuckersaftes.* Wenn man mit wachsenden Mengen Alkali versetzten Saft erwärmt, geht die Inversion zurück proportional der vermehrten Alkalität, während die verbleibende Saccharose sich zuerst vermehrt u. dann vermindert und so über einen Maximalwert hinweggeht; es existiert daher ein Optimum des Alkalizusatzes für die Ausbeute an Rohrzucker. (Vgl. LINDET C. **1904**. I. 934. 1488.) Vf. empfiehlt die Best. dieses Optimums in der Praxis für jeden Fall und jede Temperatur einzeln. Auch könnte es sich empfehlen, die Alkalimenge auf mehrere Male verteilt zuzufügen, da dann die Gefahr eines Schadens für die Saccharose ganz beseitigt wäre. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 1143—44. [25/5.] Caën.) BLOCH.

Samuel S. Sadtler, *Über Kitte.* Vf. bespricht die verschiedenen in der Technik zur Anwendung kommenden Sorten Kitt und gibt bewährte Rezepte zu ihrer Herst. (Journ. Franklin Inst. **157**. 355—63. Mai. [12/3.].) WOY.

Leopold Löbel, *Das Entwickeln in alkalischer Lösung mit Entwicklern, die sonst nur in Sulfitlösung zu wirken pflegen.* Durch die Arbeiten von VALENTA angeregt, hat Vf. geprüft, welche Menge Alkali man einem in Sulfitlsg. wirkenden Entwickler zugeben kann, ohne daſs sich Schleierbildung zeigt. Bei Amidol, d. i. Diaminophenolchlorhydrat, kann man auf 1 Mol. 3 Mol. Alkali zugeben, so daſs es also in $C_6H_3(NH_2)_2 \cdot ONa$ umgewandelt wird. Es entwickelt alsdann dreimal so schnell, als ohne Alkalizusatz, und ist an der Luft mehrere Stunden ohne Schwärzung haltbar. Überschreitet man jedoch diese Alkalimenge, so ändert es seine Eigenschaften völlig, wird an der Luft sehr schnell blau und verschleiert stark. Auf 1 l W. nehme man 3 g wasserfreies Na-Sulfit, 5 g Amidol und 30 ccm 1%iger NaOH-Lsg.

Diaminodiresorcinchlorhydrat sollte 4 Mol. Alkali vertragen, ist aber praktisch nicht brauchbar. Bei Zusatz von nur 2 Mol. Alkali, so daſs also gerade die Base in Freiheit gesetzt ist, entwickelt es ohne Schleierbildung, aber sehr langsam, vermutlich infolge seiner geringen Löslichkeit. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 225—26. 15/5.) WOY.

J. de Loverdo, *Das Ersticken der Kokons durch künstliche Kälte.* Das Abtöten der Seidenkokons kann ebensogut durch Kälte, wie durch Hitze erreicht werden, wenn man die Puppen während etwa eines Monats konstant einer trocknen Kälte zwischen 0 und 8°, und zwar je tiefer, um so besser, aussetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1434—36. [6/6.*].) DÜSTERBEHN.

B. M. Margosches, *Technische Fortschritte auf dem Gebiete der Viskose.* II. Vf. berichtet über die seit dem Erscheinen seines ersten Berichtes (Gummi-Ztg. [Beilage Nr. 11, „Die Zelluloidindustrie"] **1902**. Nr. 46; C. **1903**. I. 263) zu verzeichnenden Fortschritte auf dem Gebiete der *Viskose.* Besonders berücksichtigt ist die Verwendung der Viskose in den verschiedenen Industriezweigen unter Heranziehung der verschiedenen diesbezüglichen Patente. Schlieſslich verweist Vf. noch auf die neuerscheinende zweite Auflage seiner Arbeit: „Über die Viskose mit besonderer

Berücksichtigung ihrer Verwertung in der Textilindustrie". (Gummi-*Ztg.* [Beilage Nr. 4. „Die Zelluloidindustrie"] **1904**. Nr. 16; Sep. vom Vf.) ROTH-Breslau.

M. Rakusin, *Über die optische Untersuchung der Naphta und ihrer Destillationsprodukte.* (Vorläufige Mitteilung.) Die bisherigen Unterss. über die optische Aktivität der Naphta und ihrer Destillationsprodd. sind wenig vollständig und mehr zufälliger Natur. In Anbetracht des grofsen Interesses, den dieser Gegenstand besitzt, hat der Vf. eine systematische Unters. desselben unternommen und seine bisherigen Resultate, wie folgt, kurz zusammengefafst: 1. Sowohl die farblosen, als auch die gelben Naphtadestillate vom Benzin bis zum Spindelöl drehen um 0,2 bis 2,3° (Saccharimetergrade) nach rechts. Die gröfste Drehung zeigt das gelbe Spindelöl der Naphta aus Baku. — 2. Eine Rechtsdrehung wurde ebenfalls bei Benzin und Petroleum aus GROSNYscher Naphta und bei gelbem, amerikanischem Spindelöl „Viscolite" (Vacuum Oil Company) konstatiert. — 3. Auch Lagg. von bakuscher Naphta in Bzn. und Bzl. zeigen geringe Rechtsdrehung. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 554—59. 13/6. [4/4.] Moskau.) LUTZ.

W. N. Ogloblin, *Anilin-Toluidinöle aus russischer Naphta.* Die Publikation enthält eine qualitative und quantitative Unters. der in der Benzol-Aktiengesellschaft in Kineschma (Kostrom. Gouv.) nach dem patentierten Verf. von A. N. NIKIFOROFF aus russischer Naphta hergestellten Anilin-Toluidinöle. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 179—83. [15/5.] und 199—202. [1/6.] Iwanowo-Wosnessensk. NOWIKOWOJsche Fabrik.) PRAGER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12q. Nr. 152814 vom 15/8. 1903. [20/6. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkylaminoacetobrenzkatechin (Alkylamino-o-dioxyacetophenon).* Nach DZIERZGOWSKI (Bull. de la Soc. Chim. **1894**. T. XII. 907) entsteht bei der Einw. von Dimethylamin auf Chloracetobrenzkatechin, $ClCH_2COC_6H_3(OH)_2$, das *Dimethylaminoacetobrenzkatechin*, bei der Einw. von Monomethylamin aber soll sich nur das Monomethylaminsalz des Dioxyketons bilden. Es wurde nun aber gefunden, dafs bei weiterer Einw. von Methylamin, wenn man das Chloracetobrenzkatechin mit überschüssiger Base stehen läfst oder gelinde erwärmt, auch das Chloratom ausgetauscht und das *Monomethylamino-o-dioxyacetophenon (Monomethylaminoacetobrenzkatechin)*, $CH_3NHCH_2COC_6H_3(OH)_2$, erhalten wird. In gleicher Weise verläuft die Umsetzung mit anderen primären aliphatischen Aminen, wie z. B. Äthylamin, Äthanolamin. Zur Reinigung des Monomethylaminoacetobrenzkatechins kann man die Verb. in verd. Salzsäure lösen und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zuerst eine geringe Menge von Verunreinigung ausscheiden; weiterer Zusatz von Ammoniak fällt dann das Methylaminoketon als hellgelbes Kristallmehl. Die neue Base färbt sich beim Erhitzen auf 200° dunkel und zersetzt sich bei etwa 230°. Das salzsaure Salz kristallisiert aus A. in farblosen Blättchen oder Prismen, die sich bei 240° zersetzen. Es ist in W. ll. mit fast neutraler Rk. und gibt mit Eisenchlorid die auch für Brenzkatechin charakteristische smaragdgrüne Färbung. Auf Zusatz von Ammoniak oder einem anderen Alkali zur wss. Lsg. des Chlorhydrats

fällt das freie Methylaminoacetobrenzkatechin als weifses Kristallmehl aus, das in W., A. und Ä. swl. ist.

Äthylaminoacetobrenzkatechin, aus Chloracetobrenzkatechin u. Äthylamin; salzsaures Salz, feine Nädelchen, die sich bei 260° zers. Das Salz ist in W. ll., in k. A. swl. Die wss. Lsg. gibt mit Eisenchlorid die Brenzkatechinrk. Versetzt man die wss. Lsg. des salzsauren Salzes mit Ammoniak, so fällt die Base beim Umrühren als feines Kristallmehl aus; bei langsamer Fällung erhält man mikroskopische, wohlausgebildete Kristalle. — *Äthanolamino-o-dioxyacetophenon*, aus Chloracetobrenzkatechin u. *Äthanolamin;* das salzsaure Salz bildet aus h. A. Blättchen, F. 197°, ist ll. in W., wl. in k. A.; seine wss. Lsg. wird durch Ammoniak nicht gefällt; sie gibt aber mit Eisenchlorid die bekannte Grünfärbung. Die neuen Ketobasen können pharmazeutischen Zwecken dienen, da sie eine blutdrucksteigernde Wirkung besitzen, und da sie durch Reduktion in Alkoholbasen übergehen, denen ebenfalls solche Wirkung zukommt.

Kl. 12q. Nr. 152879 vom 25/8. 1903. [20/6. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung der Diazoverbindungen sulfurierter m-Diamine.* Die bisher nicht darstellbaren Sulfosäuren der monodiazotierten m-Diamine werden nun erhalten, wenn man m-Diaminosulfosäuren in der Weise diazotiert, dafs die Diaminosäure stets mit der für die halbe Diazotierung notwendigen Menge freier salpetriger Säure zusammenkommt. Man darf also nicht in der Weise verfahren, dafs man Nitrit zu der Lsg. von Diaminosäure u. Mineralsäure einlaufen läfst, sondern man mufs z. B. die Lsg. von Diaminosäure und Nitrit zur Mineralsäure laufen lassen oder umgekehrt, die letztere schnell der Lsg. von Diaminosäure und Nitrit zugeben, oder aber die Lsg. von Diaminosäure u. Mineralsäure schnell mit der Nitritlsg. mischen. Der Reaktionsverlauf, die B. der Aminodiazoderivate, ist offenbar bedingt durch eine verhältnismäfsig grofse Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung der Diaminosäuren mit einem Mol. salpetriger Säure verglichen mit derjenigen der anderen möglichen Rkk., die in der Umsetzung des gebildeten Aminodiazoderivates mit Diaminosulfosäure oder mit einem zweiten Mol. salpetriger Säure a priori vorlagen. Die so erhältlichen Aminodiazosulfosäuren sind technisch wertvoll, da sie die Herst. von Azofarbstoffen ermöglichen, die bisher nicht auf einfache Weise zugänglich sind. Als Sulfosäuren der m-Diamine kommen z. B. in Betracht *m-Phenylendiaminsulfosäure, m-Phenylendiamindisulfosäure, Tolylendiaminsulfosäuren* (2,6,4, 2,4,5, 2,4,6), *Chlor-m-phenylensulfosäuren-1,2,6,4* etc.

Kl. 16. Nr. 152260 vom 1/5. 1901. [6/6. 1904].

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel.* Es hat sich gezeigt, dafs die durch Einw. von Stickstoff auf Carbide oder Carbidbildungsgemische der alkal. Erden in der Hitze, z. B. gemäfs dem in der deutschen Patentschrift 108971 (vgl. C. **1900**. I. 1120) beschriebenen Verf., erhältlichen Prodd., welche erst beim Erhitzen mit W. unter hohem Druck glatt den genannten Stickstoff als Ammoniak abgeben, als Stickstoff-Düngemittel vorteilhaft verwendet werden.

Kl. 18c. Nr. 152276 vom 9/11. 1902. [6/6. 1904].

Joseph von der Lippe, Iserlohn, *Verfahren zur Erzeugung von Zementstahl.* Die Umwandlung insbesondere von *Siemens-*, *Martin-* u. *Bessemerflufseisen* in *Stahl* durch *Zementierung* soll dadurch eine wesentliche Beschleunigung und Vervollkommnung erfahren, dafs in die Zementierkiste oxydierbare Stoffe mit eingepackt werden, welche beim Erwärmen der mit eingeschlossenen Luft den Sauerstoff ent-

ziehen, so daſs eine Oxydation der Eisenoberfläche verhindert u. der *Stickstoff* frei von Luftsauerstoff seinen für das Zementierverf. bekannten günstigen Einfluſs besser ausüben kann. Um den Stickstoff nicht zu verdünnen, ist es erforderlich, solche oxydabele Substanzen beizugeben, welche keine bei der Zementiertemperatur flüchtigen Verbb. geben. Als solche kommen namentlich fein verteilte *Leichtmetalle* (*Magnesium*, *Kalium*, *Natrium*) in Betracht.

Kl. 21b. Nr. 152230 vom 10/1. 1903. [14/6. 1904].

Otto Grötzer, Berlin, *Galvanische, aus Kohlen- und Zinkplatten nach Art einer Voltaschen Säule aufgebaute Batterie.* Bei dieser galvanischen, aus Kohlen- u. Zinkplatten nach Art einer VOLTAschen Säule aufgebauten Batterie, deren die Elektroden trennenden Filzscheiben mittels einer von oben nach unten durch sie u. die Elektroden hindurchführenden Aushöhlung mit dem Elektrolyten selbsttätig gesättigt erhalten werden, ist durch diese Öffnungen (Aushöhlung) ein mit dem Elektrolyten zu füllendes Rohr von porösem Stoff derart hindurchgeführt, daſs es nur die Tuch- oder Filzscheiben, nicht aber die etwas weiter ausgehöhlten Zinkscheiben berührt, während die einzelnen Elemente noch durch Isolierscheiben getrennt werden, so daſs auch bei der Hintereinanderschaltung der Elemente auf Spannung die Selbstentladung der Säule verhindert wird.

Kl. 22a. Nr. 152483 vom 16/5. 1901. [18/6. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 127140 vom 7/8. 1900; vgl. C. **1902**. I. 85.)

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarben-Fabrik, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung substantiver Disazofarbstoffe aus Benzoyl-2,5,7-aminonaphtolsulfosäure.* Farbstoffe mit den gleichen hervorragenden Echtheitseigenschaften wie die nach dem Hauptpat. werden erhalten, wenn man die Acetyl-2,5,7-aminonaphtolsulfosäure durch die *Benzoyl-2,5,7-aminonaphtolsulfosäure* ersetzt. Diese Farbstoffe übertreffen diejenigen des Pat. 127140 noch durch die Klarheit ihrer Nuance, die zugleich nach der dunklen Seite des Spektrums verschoben wird, so daſs man bedeutend blaustichigere Töne erhält, welche infolgedessen noch gröſseren technischen Wert besitzen und einen wesentlichen Fortschritt darstellen. Die Kombinationen, welche unter Verwendung des Zwischenprod. aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure entstehen, kommen hier mit Rücksicht auf das Pat. 143897 (vgl. C. **1903**. II. 475) nicht in Frage.

Kl. 22a. Nr. 152661 vom 16/5. 1903. [9/6. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus α-Aminoanthrachinon.* Durch Kuppeln von diazotierten α-Aminoanthrachinonen mit Naphtolsulfosäuren werden Azofarbstoffe von sehr wertvollen Eigenschaften erhalten. Insbesondere zeichnen sich dieselben dadurch aus, daſs sie beim Fällen mit den üblichen lackbildenden Agenzien sehr lichtechte und schöne Lacke liefern. Die Nuancen der neuen Farbstoffe variieren im allgemeinen von Gelbrot bis Blaurot.

Kl. 22a. Nr. 152679 vom 15/5. 1902. [20/6. 1904].

K. Oehler, Anilin- und Anilinfarben-Fabrik, Offenbach a. M., *Verfahren zur Darstellung von substantiven Disazofarbstoffen.* Das Verf. benutzt die durch Einw. von Monochloressigsäure auf Aminonaphtolsulfosäuren entstehenden *Glycine* zur Darst. von substantiven Disazofarbstoffen, entweder in der Weise, daſs 1 Mol. eines tetrazotierten p-Diamins mit 2 Mol. eines Glycins einer Aminonaphtolsulfosäure in alkal. Lsg. kombiniert wird, oder in der Weise, daſs man ein in alkal. Lsg. gebildetes Zwischenprod. aus einem p-Diamin u. dem Glycin einer Aminonaphtol-

sulfosäure kombiniert mit: den Oxycarbonsäuren der Benzolreihe, den m-Diaminen der Benzolreihe, β-Naphtol, den Sulfosäuren des α- u. β-Naphtols, α- u. β-Naphtylamin und deren Sulfosäuren, den Aminonaphtolsulfosäuren, oder umgekehrt. — Die Patentschrift beschreibt die Darst. der Glycine einiger Aminonaphtolsulfosäuren, die wenig charakteristische Pulver darstellen.

Kl. 22a. Nr. 152862 vom 18/6. 1903. [24/6. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelben, besonders zur Bereitung von Farblacken geeigneten Monoazofarbstoffen.* Die neuen Farbstoffe werden erhalten, indem man die *o-Toluidinsulfosäuren* $CH_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$ = 1, 2, 4 oder 1, 2, 5 mit *Phenylmethylpyrazolon* kuppelt.

Kl. 22a. Nr. 152926 vom 16/8. 1902. [20/6. 1904].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azofarbstoffen.* Das Verf. besteht darin, daſs ein Gemisch des Amins mit Nitrit und einem sauren Kuppelungskomponenten in wss. Lsg., bezw. Suspension der anodischen Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt wird. Die Ausführung des Prozesses geschieht in der Art, daſs in den Anodenraum, den man zweckmäſsig von dem Kathodenraum durch ein Diaphragma trennt, was aber nicht immer erforderlich ist, Amin, Kuppelungskomponente am besten in Form eines l. Salzes und Nitrit in molekularem Verhältnis in wss. Lsg., bezw. Suspension gebracht werden. Man elektrolysiert also zweckmäſsig in einer neutralen Lsg., kann jedoch auch in alkal. Lsg. arbeiten. Als Anodenmaterial ist Platin geeignet, als Kathodenmaterial ein beliebiges Metall. Die Stromverhältnisse können innerhalb weiter Grenzen schwanken. Die Fl. an der Anode ist durch geeignete Vorrichtungen in steter Bewegung zu halten; als Kathodenfl. dient verd. Natronlauge.

Kl. 22a. Nr. 152953 vom 3/7. 1903. [25/6. 1904].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines besonders zur Farblackdarstellung geeigneten Monoazofarbstoffs.* Der neue Farbstoff wird erhalten, indem man die aus der Sulfoanthranilsäure des Patents 138188 (vgl. C. **1903**. I. 371) durch direkte Nitrierung erhaltene *Nitrosulfoanthranilsäure* diazotiert und die Diazoverb. mit β-Naphtol kombiniert.

Kl. 22e. Nr. 152406 vom 7/4. 1903. [14/6. 1904].

Joseph Turner, Huddersfield (England), *Verfahren zur Darstellung eines gelben Farbstoffs.* Ein zum Färben von Wolle, Seide und Jute in schönen grüngelben, lichtbeständigen Tönen geeigneter Farbstoff wird erhalten, wenn man *m-Dinitrodiphenylamin-p-sulfosäure* weiter nitriert. Der neue Farbstoff ist leuchtend gelb, besitzt Schuppen- oder Pulverform, ist in h. W. ll., in k. W. zl. und kristallisiert aus wss. Lsgg. in goldgelben Schuppen aus. In Schwefelsäure ist er mit orangegelber Farbe l. Zur Erzeugung der als Ausgangsmaterial dienenden m-Dinitrodiphenylamin-p-sulfosäure kocht man sulfanilsaures Natrium, m-Dinitrochlorbenzol u. Na-Acetat zusammen in wss. Lsg. Die Säure läſst sich aus der orangegelben Lsg. entweder durch Abkühlung der letzteren oder durch Eingieſsen der h. Lsg. in k. Salzwasser gewinnen. Die so erhaltenen Kristalle bilden lange Nadeln und färben tierische Faser im sauren Bade gelb.

Kl. 22b. Nr. 152662 vom 15/9. 1903. [25/6. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von orangeroten Farbstoffen der Akridinreihe.* Die vom Akridingelb sich ableitenden orangegelben *Akridiniumfarbstoffe* (alkylierten Akridine) oder deren

Leukoverbb., wie solche beispielsweise durch Einw. von verd. Salzsäure u. A. auf Leukoakridingelb erhalten werden, lassen sich durch Erwärmen mit mindestens 2—3 Mol. *Formaldehyd* in konz. Schwefelsäure in offenen Gefäßen in orangerote Farbstoffe überführen. Nach Patent 135 771 (vergl. C. **1902**. II. 1233) werden zwar auch schon neue Akridinfarbstoffe durch Erhitzen von Akridingelb oder alkylierten Akridinfarbstoffen mit Formaldehyd und verd. Mineralsäuren (Salzsäure) im Autoklaven unter Druck erhalten, doch besitzen die nach vorliegendem Verf. erhaltenen Farbstoffe eine bedeutend rötere Nuance; dieselben sind keine einheitlichen Körper und bestehen zum geringeren Teil aus einem Akridin-, zum größten Teil aber aus einem Akridiniumfarbstoff, die sich auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Ammoniak leicht trennen lassen. Ob letzterer mit dem hoch alkylierten Akridiniumfarbstoff des Pat. 131 289 (vgl. C. **1902**. I. 1287) identisch ist, konnte noch nicht festgestellt werden.

Kl. 22a. Nr. 151768 vom 17/3. 1903. [31/5. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines gelben substantiven Schwefelfarbstoffs.* Das durch Reduktion von *1-Acetamino-2,4-dinitronaphtalin* (LIEBERMANN, LIBBIGs Ann. **183**. 274 u. MELDOLA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2683) mit Eisen u. verd. Essigsäure erhaltene *1-Monoacet-2,4-triaminonaphtalin*, das aus der vom Eisen befreiten Reduktionslauge in schwach bräunlich gefärbten Nadeln (F. 189°) kristallisiert und mäßig l. in k., ll. in sd. A., wl. in Bzl. und Lg. und ll. in Eg. ist, gibt beim Verschmelzen mit Schwefel bei etwa 160° einen Schwefelfarbstoff von klarer, goldgelber Nuance, während der nach Pat. 82 748 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 890) aus Nitroacet-α-naphtylamin, bezw. dessen Reduktionsprod. erhältliche Schwefelfarbstoff von trüber, grünlichgelber Nuance und äußerst geringer Farbkraft ist.

Kl. 22a. Nr. 152027 vom 10/5. 1903. [3/6. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines orangegelben Schwefelfarbstoffs.* Einen orangegelben Schwefelfarbstoff von guter Echtheit erhält man, wenn man den aus *1,2,4-Toluylendiaminmonorhodanat* durch Erhitzen auf 120° erhältlichen *Aminotolylthioharnstoff* mit Schwefel auf 200—250° erhitzt. — Der neue Thioharnstoff stellt ein grauweißes Pulver dar, wl. in W. und A., leichter l. in h. SS., ll. in Eg.; F. (aus A.) 170°. — Aus dem Dithioharnstoff des m-Toluylendiamins sind bereits zwei Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium, und zwar durch Erhitzen auf 250—270° ein dunklerer rotbrauner, durch Erhitzen auf 220—230° ein gelbbrauner Schwefelfarbstoff erhalten worden.

Kl. 22a. Nr. 152595 vom 7/5. 1902. [16/6. 1904].

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines orangebraunen Schwefelfarbstoffs.* Ein orangebrauner Schwefelfarbstoff wird erhalten, wenn man das durch Erhitzen von m-Toluylendiamin mit Schwefel auf Temperaturen über 220° bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentw. erhältliche unl. Prod. mit konz. Lagg. von Ätzalkalien oder Sulfiden über 110° erhitzt.

Kl. 22a. Nr. 152689 vom 2/4. 1903. [25/6. 1904].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von violettblauen bis violetten substantiven Schwefelfarbstoffen.* Diese neuen Schwefelfarbstoffe werden erhalten, wenn man die durch Zusammenoxydieren von *o,o-Dichlor-p-phenylendiamin* und Phenolen (Phenol, o- und m-Kresol) erhältlichen *Indophenole*, bezw. die zugehörigen Diphenylaminderivate mit Schwefel und Schwefelalkali behandelt. — Das aus Phenol erhaltene Indophenol stellt ein kupfer-

rotes, beim Reiben einen bronzefarbenen Metallglanz annehmendes Pulver dar, das sich in Chlf., Aceton und Ä. mit karminroter, in A. mit violettroter Farbe auflöst. Von dem aus p-Phenylendiamin u. Phenol entstehenden Indophenol ist es wesentlich verschieden, denn während letzteres ein äufserst unbeständiger Körper ist, so dafs seine Isolierung in reinem Zustande nicht gelingt, wird das neue Prod. erst bei längerem Stehen mit 30% Essigsäure allmählich zerstört. Durch reduzierende Mittel, beispielsweise durch Schwefelnatrium in wss. Lsg., wird das Indophenol aufserordentlich leicht zum zugehörigen Diphenylamin reduziert. Farblose Kristalle, sll. in verd. Natronlauge; die Lsg. färbt sich an der Luft schön rotstichigblau, u. es fällt dann allmählich das Indophenol als kupferfarbener Nd aus. Das Diphenylamin löst sich ferner in ziemlich konz., h. Salzsäure auf und beim Erkalten kristallisiert das Chlorhydrat in feinen, verfilzten Nädelchen aus; dasselbe ist in gleicher Weise zur Darst. des Schwefelfarbstoffs geeignet wie das Indophenol selbst. Reinblaue Schwefelfarbstoffe sind schon aus p-Dialkylamino-p'-oxydiphenylaminen (Pat. 134947, vgl. C. **1902**. II. 1023), grünlichblaue aus Chlorderivaten derselben (franz. Pat. 303524) erhalten worden.

Kl. 22e. Nr. 151866 vom 28/5. 1902. [3/6. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung bromierten Indigos.* Bisher war man der Ansicht, dafs sich Indigo nur bei Ausschlufs von W. bromieren liefse (Pat. 128575, vgl. C. **1902**. I. 551), da man andererseits massenhaft Bromisatin erhält. Bei Ggw. von W. läfst sich nun aber Indigo dennoch bromieren, wenn man ihn mit einer derart verd., z. B. 78%ig. Schwefelsäure verrührt, dafs sich einerseits noch Indigosulfat bilden kann, andererseits aber keine Sulfurierung oder Dissociierung des Indigosulfats eintritt, und in das so gebildete Indigosulfatmagma Brom einfliefsen läfst. Je nach der Menge des zur Anwendung kommenden Broms erhält man niedriger oder höher bromierte Prodd. (z. B. mit 15, 20, 25, 32% Brom). Die so hergestellten bromierten Indigos gleichen in ihren färberischen Eigenschaften den durch trockne Bromierung erhaltenen; ob sie jedoch mit diesen oder mit dem auf synthetischem Weg, z. B. aus Indoxyl etc., erhältlichen (Dibromindigo) identisch sind, konnte bisher nicht ermittelt werden.

Kl. 40a. Nr. 151658 vom 13/11. 1902. [20/5. 1904].

Von Garnet Copper lim., London, *Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von oxydierten und kohlensauren Kupfererzen mittels schwefliger Säure.* Zum Auslaugen von oxydierten und kohlensauren Kupfererzen läfst man die Erze in Breiform eine geneigte geschlossene Rinne herabfliefsen, während gleichzeitig gasförmige, zweckmäfsig gekühlte, *schweflige Säure* in einer zur B. und Lsg. des sich bildenden *schwefligsauren Kupferoxyduls* ausreichender Menge dem wss. Erzbrei entgegengeführt wird.

Kl. 57b. Nr. 151752 vom 15/1. 1903. [18/5. 1904].

Otto N. Witt, Berlin, *Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhaloidgelatineemulsionen.* Die Vorzüge der sauren Siedeemulsion u. die der ammoniakalischen Emulsion werden vereinigt und die Nachteile beider zum grofsen Teil vermieden, wenn man die den *Reifeprozefs der Emulsion* fördernde alkalische Rk. derselben nicht durch Ammoniak oder ein anderes für diesen Zweck bisher benutztes Hilfsmittel (Ammonium- oder Alkalicarbonat, Di- oder Trimethylamin), sondern durch Zusatz von *Pyridin* oder seiner Homologen oder Analogen herbeiführt. Als Analoge des Pyridins werden *Chinoline* u. die Hydrierungsprodd. beider Reihen von cyklischen Basen genannt; am besten hat sich das „*Reinpyridin*“ des

Handels bewährt; bei Verwendung von *Chinolin* oder *Chinaldin* empfiehlt sich wegen der geringeren Wasserlöslichkeit dieser Körper ein geringer Zusatz von A. Werden die genannten Zusätze bereits bei der Herstellung des lichtempfindlichen Silbersalzes gegeben, so empfiehlt sich von vornherein an Stelle des hierbei bisher gebräuchlichen Höllensteins die Verwendung des *kristallisierenden Salzes* $AgNO_3 \cdot 2C_5H_5N$, welches sich sofort ausscheidet, wenn man zu einer konz. wss. Lsg. von Silbernitrat die berechnete Menge Pyridin hinzufügt, und welches in W. zll., sll. aber in 40%igem A. ist u. sich beim Zusammentreffen mit den Alkalihalogensalzen unter Freiwerden von Pyridin, welches sofort durch seinen penetranten Geruch sich bemerkbar macht, umsetzt.

Kl. 80 b. Nr. 151947 vom 9/10. 1902. [20/5. 1904].

Jacob Abel, Friedrich Janson und **Emil Rocke**, Mannheim, *Verfahren zur Herstellung von Sorelzement.* Um einen versandtfähigen *Sorelzement* von geringstem Wassergehalt, von grofser Dauerhaftigkeit und Bindekraft zu erhalten, läfst man auf *gebrannten Magnesit* die genügende Menge *gasförmiger Salzsäure* einwirken. Zum Anmachen des Zements bedarf es nur eines Zusatzes von W., was jedem Arbeiter überlassen werden kann.

Bibliographie.

Schnabel, C., Handbuch der Metallhüttenkunde. 2., vermehrte Auflage. Band II: Zink, Kadmium, Quecksilber, Wismut, Zinn, Antimon, Arsen, Nickel, Kobalt, Platin, Aluminium. Berlin 1904. gr. 8. XV u. 911 SS. mit 534 Abbildungen. Mark 22.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1901—1904. 1200 und 926 SS. mit 1249 Abbildungen. Mark 50, in Leinenband Mark 54.

Spennrath, J., Die Chemie in Industrie, Handwerk und Gewerbe. 4., vermehrte und verbesserte Auflage. Aachen 1904. 8. mit Holzschnitten. Mark 3,60.

Thiele, J., Reine u. technische Chemie. Strafsburg 1904. gr. 8. 24 SS. Mark 1.

Thompson, A. D., The Oil Fields of Russia and the Russian Petroleum Industry. Practical handbook on the exploration, exploitation and management of Russian Oil-properties. London 1904. roy. 8. with coloured maps, photographic plates and illustrations. cloth. Mark 66.

Troost, J., Précis de Chimie. 35. édition, entièrement refondue. Paris 1904. 12. 411 pg. av. 305 figures. Mark 3.

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. 75. Versammlung zu Cassel, 20.—26. Septbr. 1903. Herausgegeben von **A. Wangerin**. (2 Teile.) Teil I: Allgemeine Sitzungen; Gesamtsitzung beider Hauptgruppen und gemeinschaftliche Sitzungen der naturwissenschaftlichen u. medizinischen Hauptgruppen. Leipzig 1904. gr. 8. 281 SS. mit 9 Abbildungen. Mark 4.

Weatherley, H., Treatise on the Art of Boiling Sugar, Crystallizing etc. New edition, enlarged. New-York 1903. 8. 194 SS. with illustrations. cloth. Mark 7.

Wedding, H., Das Eisenhüttenwesen, erläutert in 8 Vorträgen. 2. Auflage. Leipzig 1904. 8. VIII und 120 SS. mit 12 Figuren. Mark 1.

Schlufs der Redaktion: den 4. Juli 1904.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

→ R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11. ←

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Darstellung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen $C_pH_qO_r$

als Function der Atomsumme oder Densitätszahl $p+q+r$.

Von

J. A. Groshans.

Ein Band von 224 Seiten in gross-8. 1896.

Preis 6 Mark.

Früher erschien von demselben Verfasser:

Des Combinaisons Chimiques $C_pH_qO_r$

et des Nombres de Densité des Eléments.

1888. 83 pag. in-8. Preis ℳ 2.—.

Des Dissolutions aqueuses par rapport aux Nombres de Densité des Eléments.

1888. 103 pag. in-8. Preis ℳ 2.40.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Die Bearbeitung des Glases

auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studirende,

welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen

von

D. Djakonow und **W. Lermantoff.**

1895. XIII und 154 Seiten. Oktav, mit 30 Abbildungen.

Preis 4 Mark.

Der Vorzug dieser gründlichen Anleitung zum Glasblasen besteht darin, dass die gediegenste akademische Bildung mit langjähriger Übung und reicher Erfahrung zusammentrifft und sich daher allen Laboratorien zur Anschaffung bestens empfiehlt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Fliegenleim!

welcher weder abtropfen noch trocknen darf, wird in sehr grossen Quantitäten zu kaufen gesucht, eventuell wird gegen hohe Abfindung ein derartiges Rezept erworben. Offerten unter **B. E. 4876** an **Rudolf Mosse, Berlin SW.** erbeten.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Hähne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt (über 5000 Stück geliefert)

Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.

Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate

Nr. 4. **Chemisches** 1904. Bd. II.
S. 277–384.

Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Ulrich, Laboratoriumsapp. 277.
Landsiedl (A.), Rückflufskühler mit Aufsen- und Innenkühlung 277.
Ryšavý (J.) u. Novák (I.), Kontinuierlicher Laboratoriumsdestillierapp. zur Erzeugung von hochprozentigem Spiritus aus vergorener Maische 277.
Scheuer (O.), Gaswasch- u. Absorptionsapp. 277.
Nowicki (R.), Strahlsauger 278. — U-Röhrenform 279.
Moissan (H.), App. zur Darst. reiner Gase 279.
Pilz (F.), Bürettenverschluſs 279.
v. Czadek (O.), Extraktionsapp. mit Quecksilberverschluſs 279.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Longinescu (G. G.), Polymerisation der Molekeln im fl. und festen Zustande 279.
Hantzsch (A.), Pinoff (E.), Moore (T. S.) u. Lloyd (J. A.), Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen 280.
Euler (H.), Komplexb. 281.
Marshall (A.), Dampfdrucke flüssiger Mischungen von beschränkter gegenseitiger Löslichkeit 281.
Bruni (G.) und Callegari (A.), Gefrieren von Lsgg. in dimorphen Lösungsmitteln 282.
Bechhold (H.), Ausflockung von Suspensionen, bezw. Kolloiden und die Bakterienagglutination 282.
Pacini (D.), Elektrizitätserregung beim Durchleiten von Luft durch W., das mit verschiedenen Substanzen verunreinigt ist 283.
Kauffmann (H.), Theorie der Pseudosäuren 284.
Streintz (F.), Fehlerquellen bei Best. des elektr. Widerstandes von Bleisuperoxyd 284.
Nordmann (Ch.), Methode, den Ionisationszustand von Gasen kontinuierlich aufzuzeichnen. Ionograph 284.
Villard (P.), Kathodenstrahlen 284.
Battelli (A.) u. Maccarone (F.), Sind die radioaktiven Emanationen elektrisch geladen? 285.
Chistoni (C.), Induzierte Radioaktivität, die durch einen Blitz erzeugt ist 285.
Blondlot (R.), Eigenschaft zahlreicher Körper,

von selbst einen fortwährenden Strom einer wägbaren Emission auszusenden 285.
Chéneveau (C.), Brechungsindex von Lggg. 285. — Brechungsvermögen gelöster Körper. Näherungsgesetze 286.
Goldstein (G.), Diskontinuierliche Leuchtspektra fester organischer Körper 286. — Emissionsspektra aromatischer Verbb. 286.
Salvioni (E.), Blondlots-n-Strahlen 287.
Le Roux (F. P.), Erscheinungen, die beim Betrachten von schwach durch gewisse Lichtarten zum Leuchten gebrachten Oberflächen im verdunkelten Zimmer auftreten. Wirkung der Anästhetika 287.
Becquerel (J.), Anästhesie der Metalle 287.
Colson (A.), n-Strahlen in der Chemie 288.
Becquerel (J.), n- und n_1-Strahlen 288.
Quartaroli (A.), Thermochemische Vergleiche 288.
Goldschmidt (H.) u. Larsen (H.), Katalytische Wirkung von Metallchloriden 288.

Anorganische Chemie.

Schuyten (M. C.), Umsetzung v. S in Eisen 289.
Moissan (H.), Entflammungstemperatur und die langsame Verbrennung des S in Luft und Sauerstoff 289.
Gosio (B.), Zers. der Selensalze durch Mikroorganismen 289.
Mellor (J. W.), Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor 290.
Dennis (L. M.) u. Browne (A. W.), Stickstoffwasserstoffsäure und anorg. Trinitride 290.
Nasini (R.) u. Anderlini (F.), Verss. mit der kalt-warmen Röhre im elektr. Ofen 291.
Moissan (H.) und Rigaut (A.), Darst. von Argon 292.
Küspert (F.), Diamant 292.
Simmonds (Ch.), Reduzierte Silikate 292.
Moissan (H.) und Siemens (F.), Einw. von Silicium auf W. unterhalb 100° 292.
Tardy (A.) u. Guye (P. A.), Elektrolyse der Alkalichloride 292.
Lebeau (P.), Zers. von Gemischen aus Ca CO_3 und Alkalicarbonat unter der Einw. von Hitze und Vakuum 293. — B. isomorpher Gemische von Kalk und Lithion 294.
Briggs (S. H. Cl.), Ammoniakhaltige Doppelchromate und -molybdate 294. — Hexahydratisierte Doppelchromate. Magnesium- und Nickelverbb. 295.
Berger (E.), Basisches Ferriphosphit 295.
Oechsner de Coninck (W.), Oxyde des Urans 295.
Precht (J.), Wärmeabgabe des Radiums 296.
Kohlrausch (F.) und Henning (F.), Leitvermögen der Lggg. von Radiumbromid 296.
Kohlrausch (F.), Beobachtungen an Becquerelstrahlen und W. 296.
Forssell (J.), Einw. von NH_3 auf Kupfersulfatlsgg. 296.
Moissan (H.) u. Hoffmann (M. K.), Molybdäncarbid MoC 297.
Euler (H. u. A.), Ammoniakalische Platinverbb. 297.
Richards (J. W.), Al-Legierungen 297.

Organische Chemie.

Pfeiffer (P.), Stereochemie der Kohlenstoffverbb., speziell der ungesättigten Systeme 298.
Archibald (E. H.) und MacIntosh (D.), Basische Eigenschaften des Sauerstoffs. Additionsverbb. der Halogenwasserstoffsäuren mit organischen Verbb. und die höheren Valenzen des Sauerstoffs. Asymmetrischer Sauerstoff 300.
Bone (W. A.) u. Stockings (W. E.), Langsame Verbrennung des Äthans 301.
Müller (E.) u. Loebe (R.), Elektrolytische Darst. von Bromoform 301.
Biltz (H.) und Küppers (E.), Thermischer Zerfall der beiden Dichloräthane 301.
Moissan (H.), Einw. einer Spur W. auf die Zers. der Alkalihydrüre durch Acetylen 302.
Henry (L.), Acetolmethyläther 302.
Grignard (V.), Einw. der Organomagnesiumverbb. auf ihre Carboxylderivv. Synthese der tertiären Alkohole 303.
Bouveault (L.) und Blanc (G.), Darst. der gesättigten primären Alkohole mit Hilfe der korrespondierenden Säuren 303.
Trillat (A.), Normales V. von Formaldehyd in den Verbrennungsprodd. u. im Rauch 303.
Le Sueur (H. R.), Einw. der Hitze auf α-Oxycarbonsäuren. α-Oxystearinsäure 304.
Ponzio (G.), Semicarbazone von Isonitrosoketonen und Acyldinitro-KW-stoffen 304.
Joannis (A.), Cuprosalze 305.
Plancher (G.) und Cattadori (F.), Oxydation des Pyrrols zu Maleïnimid 305.
Küster (W.) und Haas (K.), Derivv. der Methylpropylmaleïnsäure u. Hämopyrrol 305.
Fichter (F.) und Goldhaber (M.), Äthyläpfelsäure 306.
Fichter (F.) u. Willmann (A.), Synthesen dialkylierter Dioxychinone 307.
Silberrad (O.) und Easterfield (Th. H.), Einw. von Bromcarboxyglutarsäureäthylester auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester. Carboxyglutakonsäureäthylester 308.
Patterson (Th. St.), Optische Aktivität gewisser Tartrate in wss. Lsg. 309.
Locquin (R.), Darst. der α-monosubstituierten Acetessigester 309.
Andrlík (K.), Gewinnung von Betain aus den Abfalllaugen von der Melasseentzuckerung mittels Strontian 309.
Gatin-Gruzewska (Z.), Mol.-Gew. des Glykogens 310. — Wanderung des Glykogens unter dem Einfluß des elektr. Stromes 310.
Cross (Ch. F.) u. Bevan (Ed. J.), Hydrozellulose 310.
Crocker (J. C.) und Lowe (F. H.), Pikrylderivv. von Urethanen und Thiourethanen 310.
Busch (M.), Opfermann (E.) und Walther (H.), Anlagerung von Alkylisocyanaten und Senfölen an primäre Hydrazine 311.
Busch (M.) und Opfermann (E.), Umlagerungen in der Urazolreihe 314.
Brochet (A.) u. Petit (J.), Elektrolytische

Auflösung von Platin 315. — Elektrolyse der Cyanide 315. — Elektrolytische B. der komplexen Cyanide 316.
Slimmer (M.) und Stieglitz (J.), Konstitution von Purpursäure und Murexid 316.
Archetti (A.), Einw. von Jodsäure auf Harnsäure 318.
Hartley (P.) u. Cohen (J. B.), Nitrierungsprodd. der isomeren Dichlorbenzole 318.
Bruni (G.) u. Callegari (A.), Feste Legg. zwischen Nitro- und Nitrosoderivv. 319.
Brenans (P.), Jodverbb., erhalten mit m-Nitranilin 319.
Taussig (P. C.), Aromatische Oxamid- und Carbamidderivv. 319.
Lander (G. D.), Iminoäther und verwandte Verbb, die den substituierten Oxamsäureestern entsprechen 320.
Angeli (A.), Darst. von Diazoverbb. 321.
Vignon (L.) und Simonet (A.), Einw. von Diazobenzolchlorid auf Diphenylamin 321.
Wolff (L.) und Lindenhayn (H.), Fettaromat. Diazoaminoverbb. (Triazene) 321.
Vignon (L.), Kuppelungsgrenze des Diazobenzols mit Phenol 322.
Cohn (P.) u. Blau (A.), Substituierte Benzaldehyde 322.
Bülow (C.), Benzoylbrenztraubensäureester und seine Derivv. 322.
Glogau (A.), Konstitution der Phtalonmethylestersäure 324.
Meyer (H.), Isomere Ester von o-Aldehydsäuren 324.
Meyer (H.), Diäthylanthranilsäure 325.
Stobbe (H.), Butadiëndicarbonsäuren 325. — Farbige Anhydride der Butadiën-β,γ-dicarbonsäuren; ihr Verhalten gegen Licht und Wärme 327.
Stobbe (H.), Naoúm (Ph.) u. Kautzsch (K.), Dibenzalbernsteinsäure 328.
Stobbe (H.) und v. Vigier (V.), Thermochromie d. Dibenzalbernsteinsäureanhydrids 329.
Power (F. B.) u. Tutin (F.), Linksdrehende Modifikation des Quercits 329.
Lees (F. H.), Derivv. des Umbellulons 329.
Wedekind (E.) und Greimer (K.), Einwirkungsprodd. von Formaldehyd auf Menthol 330.
Perkin jun. (W. H.), Synthese des Terpins, i-Terpineols und Dipentens 330.
Forster (M. O.), Isonitrosokampfer 331.
Neville (A.) und Pickard (R. H.), Optisch aktive Carbimide 331.
Brühl (J. W.) u. Schröder (H.), Physikochemische Unterss. der Kampfocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze 332.
Power (F. B.) und Lees (F. H.), Bestandteile des äth. Öles des kalifornischen Lorbeers 332.
Ditmar (R.), Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen cyklischen KW-stoff 333. — Chemie des Kautschuks und seiner Destillationsprodd. 333.
Schmidlin (J.), Polysäurige Salze der Rosaniline 334. — Salzsäureadditionsprodd. der Rosanilinsalze; ihre Dissociation, Thermochemie und Konstitution 334.
Wieland (H.) und Bloch (S.), Dibenzoyldiazomethan 335.
Henrich (F.) u. Wirth (A.), Stereoisomerie bei den Oximen des Dypnons 336.
Meyer (H.), o-Benzoylbenzoesäure 336.
Jaquerod (A.) und Wassmer (E.), Siedepunkte des Naphtalins, Diphenyls u. Benzophenons bei verschiedenen Drucken 337.
Pozzi-Escot (M. E.), Vom 2,2-Dinaphtol sich ableitende Azofarbstoffe 338.
Smith (Cl.), Halogenderivv. des ar-Tetrahydro-β-naphtylamins 338. — Rk. zwischen ar-Tetrahydro-β-naphtylamin und Formaldehyd 339.
Friedländer (P.) und Schick (G.), Neue Anthracenfarbstoffe 339.
Power (F. B.) und Gornall (F. H.), Gynocardin, ein neues cyanbildendes Glucosid 340.
Oesterle (O. A.) und Babel (A.), Abbauprodd. des Aloins 340.
Bülow (C.), Oxalsäurephenylhydrazidhydrazid und seine Abkömmlinge 341.
Plancher (G.) und Carrasco (O.), Einw. von Chloroform auf α,β-Dimethylindol und die Umwandlung von Pyrrol in Pyridin 341. — Bereitung und Umwandlungen einiger Körper der Tetrahydrocarbazolreihe 342.
Locquin (R.), Von den α-monosubst. Acetessigestern sich ableitende Pyrazolone 343.
Ullmann (F.) und Engi (G.), 9-Diphenylxanthen 343.
Fosse (R.), Eigenschaften des Sauerstoffs des Pyrankerns. Dinaphtopyranreihe 344.
Mayer (Ch.), Kondensation der Phenole und aromat. Amine mit Benzylidenanilin 344.
Plimmer (R. H. A.), B. von Blausäure bei der Oxydation von Eiweifskörpern 345.

Physiologische Chemie.

Bergtheil (C.), Gärung der Indigopflanze 345.
Tomei (B.), Analysen von frischen Kastanien; ihr Nährwert und Düngebedürfnis 346.
Marshall (C. R.), Physiologische Wirkung der Alkaloide der Jaborandiblätter 346.
Mannich (C.) u. Brandt (W.), Wurzel von Heteropteris pauciflora Juss., eine neue Verfälschung der Ipecacuanha 347.
Mannich (C.), Hochmolekulares Kohlehydrat aus der Wurzel von Heteropteris pauciflora 347.
Power (F. B.) u. Gornall (F. H.), Bestandteile der Chaulmoograsamen 348. — Konstitution der Chaulmoograsäure 348.
André (G.), Veränderungen, welche die Zus. der Samen während des Reifeprozesses erfährt 349.
Charabot (E.) und Laloue (G.), Verteilung organ. Substanzen in der Orangenblüte 349.
Pozzi-Escot (M. E.), Giftigkeit von Chromverbb. gegenüber niederen Pilzen, besonders gegen Saccharomyceten 350.

Lambert (M.) und Meyer (E.), Wirkung der n-Strahlen auf die biologischen Erscheinungen 350.
Koeppe (H.), Toxine u. Antitoxine. Lackfarbenwerden roter Blutscheiben 350.
Biltz (W.), Deutung der Agglutinierungsvorgänge 350.
Pastrovich (P.), Selbstspaltung roher tierischer Fette 350.
Bainbridge (F. A.), Anpassungsvermögen des Pankreas 351.
Gonnermann (M.), Hemmender Einfluſs fremder Moleküle bei der Wirkung der Histozyme und Fermente auf Amide und Glykoside 352.
Bach (A.) und Chodat (R.), Geschwindigkeit der Peroxydaserk. 352.
Schierbeck (P.), Chemische Zus. der Fäces bei verschiedener Nahrung 353.
Loeb (J.), Befruchtung, künstliche Parthenogenese und Cytolyse des Seeigeleies 354.
Wheeler (W. P.), Bedeutung der Mineralstoffe für die Ernährung von Hühnern 354.
Labbé (H.) und Morchoisne, Gröſse des Albuminbedürfnisses bei der Ernährung des Menschen 354.
Aggazzotti (A.), Respiratorischer Gaswechsel von Meerschweinchen auf dem Gipfel des Monte Rosa 354.
Mosso (A.), Art und Weise, wie auf den Bergen die Empfindlichkeit für das eingeatmete Kohlensäureanhydrid abnimmt 354. — Schnelligkeit des Gaswechsels in den Lungen, Dauer der Rk. für eingeatmetes CO_2. Aktive Ausatmung 355.
Bial (M.), Ausscheidung von Menthol durch die Galle 355.
Pflüger (E.), Im tierischen Körper sich vollziehende B. von Zucker aus Eiweifs und Fett 355.
Drummond (W. B.) und Paton (D. N.), Einfluſs von Adrenalinvergiftung auf die Leber, mit besonderer Berücksichtigung des Glykogens 355.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fendler (G.), Nahrungsmittelchemie 356.
Richmond (H. D), Zus. der Milch mit besonderer Berücksichtigung des Baues der Fettkügelchen 356.
Lindet u. Ammann (L.), Fortschreitendes Reifen der Käse 357.
Spallanzani (P.), Kälte, ein Mittel gegen das Anschwellen des Käses 357.
Mazé (P.) und Pacottet (P.), Enzyme in kranken Weinen 358.
Schindler (J.), Beurteilung der Naturreinheit von Weinen 358.
v. Gramatica (C.), „Teroldego“ und seine chemische Zus 358.
Bertè (F.), Verfälschung von Citronenöl 358.

Pharmazeutische Chemie.

Lami (P.), Fermentative Spaltung der Fette in der Pharmazie 359.
Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 359.
Evers (F.), Künstlicher Perubalsam 359.
Launoy (L.) und Billon (F.), Giftigkeit des Amyleïnchlorhydrats 359.
Heffter (A.), Zerlegung des Jodkaliums durch Fette 359.
Utz, Unters. von Mohnöl 360.

Agrikulturchemie.

Sanna (A.), Einfluſs des Seesalzes auf die Pflanzen 360.
Kastle (J. H.) u. Elvove (E.), Reduktion von Nitriten durch gewisse Pflanzenextrakte und Metalle und beschleunigender Einfluſs gewisser Substanzen auf den Reduktionsprozeſs 360.
Ongaro (G.), Chemische Zus. der Inkrustationen in den Robertskonzentratoren 361.
Schneidewind (W.), Müller (H. C.), Meyer (D.), Frese (H.) u. Gröbler (W.), Feldverss. 362.
Schneidewind (W.), Meyer (D.) und Gröbler (W.), Fütterungsverss. 363.

Analytische Chemie.

Landsiedl (A.), Dumassche N-best. 363.
Wolff (N.), Praktischer Absorptionsapp. für Verbrennungsanalysen etc. 364.
Richardt (F,), Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasgemenge über erhitztem Palladiumdraht 364.
Spiegel (L.), p-Nitrophenol als Indikator 365.
Alexander (P.), Schwefelbestst. in Kautschukwaren 365.
Esch (W.), Schwefelbestst. in Kautschukwaren 365.
Alexander (P.), Webersche Methode zur direkten Best. von Kautschuk in Kautschukwaren und Rohkautschuk 365.
Moissan (H.), Best. des Argons in der Atmosphäre 366.
Todeschini (G.), Nachw. der geringsten Mengen von Arsen 366.
Tarugi (N.), Kaliumbest. 366.
Hollard und Bertiaux, Elektrolytische Trennung von Nickel und Zink 366.
Montanari (C.), Best. des Reinheitsgrades von in der Weinkultur angewandtem Kupfersulfat 367.
Griggi (G.), Volumetrische Best. von Kupfer und ihre Anwendung zur Prüfung von $CuSO_4$ und käuflichem Schwefelkupfer 367.
Jannasch (P.) und Rostosky (L.), Trennung des Palladiums in mineralsaurer Lsg. durch Hydrazin 367.
Liebermann (C.) u. Pleus (B.), Thiophenrk. mit Nitrose-Schwefelsäure 368.
Reichard (C.), Alkaloidrkk. Morphin 369.
Pflüger (Ed.), Abgekürzte quantitative Analyse des Glykogens 369.
Senft (E.), Mikrochemischer Zuckernachw durch essigsaures Phenylhydrazin 369.
Pagniello (A.), Best. der Feuchtigkeit im Brot 370.

Gabutti (E.), Nachw. von Abrastol im Wein 370.
Riegler (E.), Gasometrische Methode zur Best. des Zuckers im Harn 370.
Pozzi (Z.), Nachw. der Rhodanwasserstoffsäure im Harn mittels der von Prof. Pollacci befolgten Methoden 371.
Archetti (A.), Nachw. der Rhodanwasserstoffsäure im Harn 371.
Thoms (H.), Quantitative Gerbstoffbest. in Drogen und galenischen Präparaten 371.
Hudson-Cox (F.) und Simmons (W. H.), Jodzahl als Hilfsmittel bei der Prüfung des Rosenöls 371.

Technische Chemie

Krüger (A.), Chemische Grofsindustrie 371.
Kühnemann (G.), Verwendbarkeit verschiedener Rohrmaterialien für Hauswasserleitungen 372.
Miquel (P.) u. Mouchet (H.), Bakterielle Reinigungsart von Quell- und Flufswasser mit Hilfe von feinem Sand 372.
Brunck (H.), Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik 372.
Wangemann (P.), Calciumcarbidindustrie 372.
Hirzel, Al-Mg-Hydrosilikat 372.
Waegner (A.), Technische Verwendung der seltenen Erden 373.
Diegel, Verhalten einiger Metalle im Seewasser 373.
Andrlík (K.) und Stanĕk (Vl.), Zweifache und dreifache Saturation 373.
Weis (F.), Umwandlung der Eiweifskörper während Mälzen und Brauen 373.
Nathan (L.), Einflufs der Metalle auf gärende Fll. 374.
Fürstl von Teichek (R.), Verteilung der diastatischen Enzyme des Grünmalzes 375.
Pollak (A.), Stärkeabbauende Enzyme im Grünmalze 376.
Magnanini (G.) und Venturi (G. A.), Inversion des Zuckers in gegipsten Weinen 376.
Bianchini (L. L.), Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für die technische Extraktion von Fettsubstanzen 376.
Marre (F.), Seifenindustrie 376.
v. Cochenhausen, Die in der Färberei noch verwendeten natürlichen Farbstoffe und ihre Wertbest. 376.
Massot (W.), Neuerungen auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe 377.
Marckwald (E.) und Frank (F.), Wertschätzung des Guayrulekautschuks 377.
Schulze (E.), Bleiglätte und Vulkanisation 377.
Hampke (K.), Sprengstoffindustrie 377.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von säurefärbenden Farbstoffen der Anthracenreihe 378*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Farblacken 378*. 379*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von lichtechten Farblacken 379*.
Farbwerke W. A. Hospelt, Darst. einer weifsen Anstrichfarbe 379*.
Berliner Holz-Comptoir, Darst. einer längere Zeit haltbaren Emulsion aus Teeröl und wss. Chlorzinklsg. 379*.
Roth (C.), Darst. wasserabstofsender und isolierender Schutzmittel 380*.
Watergas Maatschappij Systeem Dr. Kramers en Aarts, Erzeugung von Kohlenoxydwassergas und Wassergas in kontinuierlichem Betriebe 380*.
Settle (T.) und Padfield (W. A.), Erzeugung von Leuchtgas aus Kohle in stehenden Retorten 380*.
Clauss (E. F. H.), Kontinuierliche Erzeugung von Wassergas 381*.
Feld (W.), Gewinnung von Cyanverbb. aus Cyan und NH_3 enthaltenden Gasen 381*.
Henckel v. Donnersmarck (Fürst G.), Darst. von künstl. Fäden aus Viskose 381*.
Winternitz (H.), Darst. eines wohlschmeckenden, pulverförmig. Ricinusölpräparates 382*.
Beaulieu-Marconnay (C.), Imprägnieren und Feuersichermachen von Holz mittels Ammoniumsulfats und Borsäure 382*.
Lederer (L.), Darst. hornartiger Prodd. 382.
Siemens & Halske, Akt.-Ges., Darst. eines zur Reduktion im elektrischen Ofen geeigneten Nickeloxyduls. Reinigung anderer Metalloxydhydrate 382*. — Elektrolytische Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen und zinkhaltigen Abfallprodd. ohne Anwendung eines Diaphragmas 382*.
Goldberg (E.), Darst. von galvanischen Zink- oder zinkhaltigen Niederschlägen mittels der Elektrolyse 383*.
Mayer (M.), Färben von Kupfergegenständen durch Erwärmen und darauf folgende Behandlung mit Eisenchloridlsg. 383*.
Sörensen (Ch.), Löten von beliebigen Metallen auf Aluminium oder auch von Aluminium auf Aluminium 383*.
Bibliographie 383.

Namenregister.

Aggazzotti, A. 354.
Alexander, P. 365.
Ammann, L. 357.
Anderlini, F. 291.
André, G. 349.
Andrlík, K. 309. 373.
Angeli, A. 321.
Archetti, A. 318. 371.
Archibald, E. H. 300.
Babel, A. 340.
Bach, A. 352.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 378. 379.
Bainbridge, F. A. 351.
Battelli, A. 285.
Beaulieu-Marconnay, C. 382.
Bechhold, H. 282.
Becquerel, J. 287. 288.
Berger, E. 295.
Bergtheil, C. 345.
Berlin. Holz-Comptoir 379.
Bertè, E. 358.
Bertiaux 366.
Bevan, E. J. 310.
Bial, M. 355.
Bianchini, L. L. 376.
Billon, F. 359.
Biltz, H. 301.
Biltz, W. 350.

Blanc, G. 303.
Blau, A. 322.
Bloch, S. 335.
Blondlot, R. 285.
Bone, W. A. 301.
Bouveault, L. 303.
Brandt, W. 347.
Brenans, P. 319.
Briggs, S.H.C. 294.295.
Brochet, A. 315. 316.
Browne, A. W. 290.
Brühl, J. W. 332.
Brunck, H. 372.
Bruni, G. 282. 319.
Bülow, C. 322. 341.
Busch, M. 311. 314.
Callegari, A. 282. 319.
Carrasco, O. 341. 342.
Cattadori, F. 305.
Charabot, E. 349.
Chéneveau, C. 285.286.
Chistoni, C. 285.
Chodat, R. 352.
Clauss, E. F. H. 381.
Cochenhausen, v. 376.
Cohen, J. B. 318.
Cohn, P. 322.
Colson, A. 288.
Crocker, J. C. 310.
Cross, Ch. F. 310.
Czadek, O. v. 279.
Dennis, L. M. 290.
Diegel 373.
Ditmar, R. 333.
Drummond, W. B. 355.
Easterfield, T. H. 308.
Elvove, E. 360.
Engi, G. 343.
Esch, W. 365.
Euler, A. 297.
Euler, H. 281. 297.
Evers, P. 359.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 378. 379.
Farbwerke W. A. Hospelt, G. m. b. H. 379.
Feld, W. 381.
Fendler, G. 356.
Fichter, Fr. 306. 307.
Forssell, J. 296.
Forster, M. O. 331.
Fosse, R. 344.
Frank, F. 377.
Frese, H. 362.
Friedländer, P. 339.
Fürstl v. Teichek, R. 375.
Gabutti, E. 370.
Gatin-Gruzewska, Z. 310.
Glogau, A. 324.
Goldberg, E. 383.
Goldhaber, M. 306.
Goldschmidt, H. 288.
Goldstein, E. 286.
Gonnermann, M. 352.
Gornall, F. H. 340.348.
Gosio, P. 289.
Gramatica, C. v. 358.
Greimer, K. 330.
Griggi, G. 367.
Grignard, V. 303.
Gröbler, W. 362. 363.
Guye, P. A. 292.
Haas, K. 305.
Hampke, K. 377.
Hantzsch, A. 280.
Hartley, P. 318.
Heffter, A. 359.
Henckel v. Donnersmarck, Fürst G. 381.
Henning, F. 296.
Henrich, F. 336.
Henry, L. 302.
Hirzel 372.
Hoffmann, M. K. 297.
Hollard 366.
Hudson-Cox, F. 371.
Jannasch, P. 367.
Jaquerod, A. 337.
Joannis, A. 305.
Kastle, J. H. 360.
Kauffmann, H. 284.
Kautzsch, K. 328.
Koeppe, H. 350.
Kohlrausch, F. 296.
Krüger, A. 371.
Kühnemann, G. 372.
Küppers, E. 301.
Küspert, F. 292.
Küster, W. 305.
Labbé, H. 354.
Laloue, G. 349.
Lambert, M. 350.
Lami, P. 359.
Lander, G. D. 320.
Landsiedl, A. 363. 277.
Larsen, H. 288.
Launoy, L. 359.
Lebeau, P. 293. 294.
Lederer, L. 382.
Lees, F. H. 329.332.
Le Roux, F. P. 287.
Le Sueur, H. R. 304.
Liebermann, C. 368.
Lindenhayn, H. 321.
Lindet, 357.
Lloyd, J. A. 280.
Locquin, R. 309.343.
Loeb, J. 354.
Loebe, R. 301.
Longinescu, G. G. 279.
Lowe, F. H. 310.
Maccarone, F. 285.
Mac Intosh, D. 300.
Magnanini, G. 376.
Mannich, C. 347.
Marckwald, E. 377.
Marre, F. 376.
Marshall, A. 281.
Marshall, C. R. 346.
Massot, W. 377.
Mayer, Ch. 344.
Mayer, M. 383.
Mazé, P. 358.
Mellor, J. W. 290.
Meyer, D. 362. 363.
Meyer, E. 350.
Meyer, H. 324. 325. 336.
Miquel, P. 372.
Moissan, H. 279. 289. 292. 297. 302. 366.
Montanari, C. 367.
Moore, T. S. 280.
Morchoisne 354.
Mosso, A. 354. 355.
Mouchet, H. 372.
Müller, E. 301.
Müller, H. C. 362.
Naoúm, Ph. 328.
Nasini, R. 291.
Nathan, L. 374.
Neville, A. 331.
Nordmann, Ch. 284.
Novák, I. 277.
Nowicki, R. 278. 279.
Oechsner de Coninck, W. 295.
Oesterle, O. A. 340.
Ongaro, G. 361.
Opfermann, E. 311. 314.
Pacini, D. 283.
Pacottet, P. 358.
Padfield, W. A. 380.
Pagniello, A. 370.
Pastrovich, P. 350.
Paton, D. N. 355.
Patterson, Th. St. 309.
Perkin jun., W. H. 330.
Petit, J. 315. 316.
Pfeiffer, P. 298.
Pflüger, E. 355. 369.
Pickard, R. H. 331.
Pilz, F. 279.
Pinoff, E. 280.
Plancher, G. 305. 341. 342.
Pleus, B. 368.
Plimmer, R. H. A. 345.
Pollak, A. 376.
Ponzio, G. 304.
Power, F. B. 329. 332. 340. 348.
Pozzi, Z. 371.
Pozzi-Escot, M. E. 338. 350.
Precht, J. 296.
Quartaroli, A. 288.
Reichard, C. 369.
Richards, J. W. 297.
Richardt, F. 364.
Richmond, H. D. 356.
Rigaut, A. 292.
Riegler, E. 370.
Rostosky, L. 367.
Roth, C. 380.
Ryšavý, J. 277.
Salvioni, E. 287.
Sanna, A. 360.
Scheuer, O. 277.
Schick, G. 339.
Schierbeck, P. 353.
Schindler, J. 358.
Schmidlin, J. 334.
Schneidewind, W. 362. 363.
Schröder, H. 332.
Schulze, E. 377.
Schuyten, M. C. 289.
Seetle, T. 380.
Senft, E. 369.
Siemens, F. 292.
Siemens & Halske, Akt.-Ges. 382.
Silberrad, O. 308.
Simmonds, Ch. 292.
Simmons, W. H. 371.
Simonet, A. 321.
Slimmer, M. 316.
Smith, Cl. 338.
Sörensen, Ch. 383.
Spallanzani, P. 357.
Spiegel, L. 365.
Staněk, Vl. 373.
Stieglitz, J. 316.
Stobbe, H. 325. 327. 328. 329.
Stockings, W. E. 301
Streintz, F. 284.
Tardy, A. 292.
Tarugi, N. 366.
Taussig, P. C. 319.
Thoms, H. 371.
Todeschini, G. 366.
Tomei, B. 346.
Trillat, A. 303.
Tutin, F. 329.
Ullmann, F. 343.
Ulrich 277.
Uts 360.
Venturi, G. A. 376.
Vigier, V. v. 329.
Vignon, L. 321. 322.
Villard, P. 284.
Waegner, A. 373.
Walther, H. 311.
Wangemann, P. 372.
Wassmer, E. 337.
Watergas Maatschappij Systeem Dr. Kramers en Aorta 380.
Wedekind, E. 330.
Weis, F. 373.
Wheeler, W. P. 354.
Wieland, H. 335.
Willmann, A. 307.
Winternitz, H. 382.
Wirth, A. 336.
Wolff, L. 321.
Wolff, N. 364.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 4. 27. Juli.

Apparate.

Ulrich, *Neue Laboratoriumsapparate.* 1. *Doppeltwirkender Allihnscher Kühler, völlig aus Glas, mit in das vom Kühlmantel umgebene Kondensationsrohr eingeschmolzenem zweitem Kühlrohr* (D.R.G.M. Nr. 225018). Der Doppelkühler besteht aus dem Kühlmantel, dem Kondensationsrohr u. aus einer zweiten in das Kondensationsrohr eingeschmolzenen Kühlröhre. Das innere Kühlrohr steht mit dem äufseren derart in Verbindung, dafs Kühlwasser durch das äufsere u. innere Kühlrohr treten kann. — 2. *Gasentwicklungsapparat mit übereinander geschalteten Trocken-, bezw. Absorptionsgefäfsen* (D.R.G.M. Nr. 225019). Die Trocken-, bezw. Absorptionsgefäfse sind auf den Gasentwicklungsapp. aufgesetzt, bezw. übereinander geschaltet, wodurch das entwickelte, stets unreine und noch Feuchtigkeit enthaltende Gas erst die Absorptionsgefäfse passieren mufs, und so in reinem und trocknem Zustande aufgefangen werden kann. Die Verbindung der Absorptionsgefäfse unter sich u. dem Entwickler kann durch Schliff, Kork oder Gummi erfolgen. Beide App. sind von JULIUS BRÜCKNER & Co., Ilmenau i. Th. zu beziehen. (Chem.-Ztg. **28**. 598. 22/6.) VOLLAND.

Anton Landsiedl, *Rückflufskühler mit Aufsen- und Innenkühlung.* Das bei der unteren Schlauchdüte eintretende Kühlwasser passiert zuerst ein schraubenförmig gewundenes Kühlrohr und tritt sodann in den äufseren Kühlmantel, den es durch die obere Schlauchdüte verläfst. Dieser Kühler, der sich auch bei Dampftrockenkästen als sehr praktisch erwiesen hat, wird von W. J. ROHRBECKs Nachf., Wien I geliefert. (Chem.-Ztg. **28**. 598. 22/6.) VOLLAND.

Jos. Ryšavý u. I. Novák, *Kontinuierlicher Laboratoriumsdestillierapparat zur Erzeugung von hochprozentigem Spiritus aus vergorener Maische.* Das für Vorlesungszwecke dienende und aus Glas verfertigte Modell zeigt, ähnlich wie in der Praxis, folgende Teile: Maischkolonne (GLINSKYsche Fraktionierröhre), Lutterkolonne, Dephlegmator, Kühler, Vorlage für den Spiritus, Gefäfse für die vergorene Maische und das Kühlwasser, Kupfergefäfs zur Erzeugung des Dampfes, Lutterkolben, Maischkolben und die Sammelgefäfse für Schlempe, Lutter u. Kühlwasser. Mit diesem App., bezüglich dessen Einzelheiten auf das Original verwiesen sei, wurde beispielsweise ein A. von 82,42 Gewichts- oder 87,46 Volumenprozenten erzielt. Zu beziehen durch ALOIS KREIDL, Prag. (Chem.-Ztg. **28**. 622—23. 29/6. Österr. Chem. Ztg. **7**. 293—94. 1/7. Prag.) VOLLAND.

Otto Scheuer, *Ein neuer Gaswasch- und Absorptionsapparat.* Der in Fig. 7. skizzierte App. besteht aus einer eigenartig gewundenen Rohrschlange, die eine Kette von Absorbern darstellt. Als solche dienen die unteren langgestreckten, geraden Teile jeder Windung, von denen jede am Anfang eine feine Düse, am Ende eine durch Glasstopfen verschliefsbare Füllöffnung hat. Dadurch kann man jeden

Absorber unabhängig von den anderen mit einer Pipette füllen und entleeren, was die Beschickung des App. mit verschiedenen Fll. ermöglicht. Beim Durchleiten eines Gasstromes durch den App. erscheint in jedem Absorptionsteile eine fortlaufende Reihe von 15—20 Gasblasen, die lange mit der Fl. in Berührung sind und alle Absorber passieren. Die Gröfse jedes Bläschens ist ca. 0,25 ccm und läfst sich je nach der Schnelligkeit des Durchleitens durch mehr oder weniger grofse Neigung der langen Rohrstücke in bequemer Weise regulieren. Diese Rohrschlange absorbiert bedeutend besser als ein Zehnkugelrohr, hat den Vorteil, dafs der Inhalt jeder Abteilung für sich titriert werden kann, ist handlicher u. stabiler. Der App. (D.R.G.M. 218825) wird mit 3 oder 4 Windungen von FISCHER & RÖWER in Stützerbach i. Th. hergestellt. (Chem.-Ztg. **28**. 598—99. 22/6.) VOLLAND.

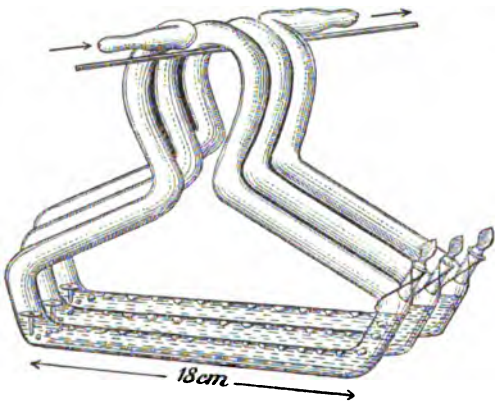


Fig. 7.

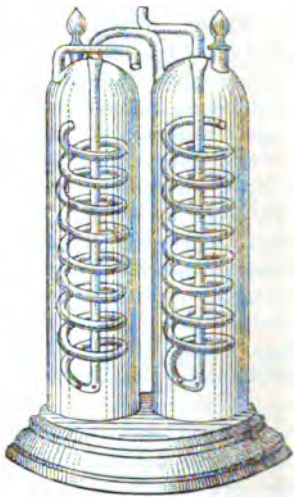


Fig. 8.

Romuald Nowicki, *Strahlsauger*. Der in Fig. 8 wiedergegebene und für allgemeine Gasabsorptionen dienende *Absorptionsapp.* besteht aus zwei zu einem Ganzen verbundenen Absorptionsgefäfsen, die senkrecht auf die Apparatachse (Verbrennungsrohr etc.) angeordnet werden. Das Gaszuführungsrohr taucht bis nahe zum Gefäfsboden u. endigt dort in eine aufwärts gebogene Spitze, die in der unteren Öffnung der Rohrschlange festgehalten wird. Das Überströmrohr ist mit dem gleichen Mittelrohr des zweiten Gefäfses verbunden. Die Aus- u. Eintrittsröhren sind in der gezeichneten Art abgebogen, so dafs ihre Enden senkrecht auf die gemeinschaftliche Mittelebene der beiden Gefäfse gerichtet sind. Neben den austretenden Röhrchen ist noch je eine mit Glasstöpsel versehene Füllöffnung vorhanden. — Das Gefäfs, in das das Gas zuerst tritt, ist z. B. mit Ätzlauge, das zweite mit konz. H_2SO_4 gefüllt. Das durch den App. gesaugte oder gedrückte Gas entströmt dem ausgezogenen Rohrende in feinem Strahl und äufsert auf die umgebende Fl. eine der Dampfstrahlpumpe ähnelnde Wirkung. Die Absorptionsfl. wird in die Schlange gezogen und nimmt hierbei die löslichen Teile von den dazwischen verteilten Gasblasen auf. Verss. haben ergeben, dafs O im sechsten Teile der Zeit wie bei gewöhnlichen App. völlig von der Absorptionsfl. aufgenommen wird. Der App. wird von W. J. ROHRBECKS Nachf., Wien I, geliefert. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 294—95. 1/7. Chem.-Ztg. **28**. 644. 6/7.) VOLLAND.

Romuald Nowicki, *Neue U-Röhrenform.* Die Vorteile der neuen Anordnung der Verbindungsröhren (s. Fig. 9) bestehen gegenüber der üblichen Ausführung: 1. in der um die Hälfte verringerten Baulänge, 2. in dem verringerten Gebrauch von Stativen, 3. in der Versteifung des oberen Endes der Rohrschenkel durch die aneinander verschmolzenen Verbindungsröhren; 4. bildet der Oberteil der Rohrschenkel mit den Verbindungsröhren eine Basis, mittels der je ein U-Rohrpaar verkehrt auf die Wagschale gestellt werden kann; das bisher gebräuchliche Aufhängen ist somit überflüssig. Der App. wird von W. J. ROHRBECKs Nachfolger, Wien I, geliefert. (Chem-Ztg. **28**. 622. 29/6.) VOLLAND.

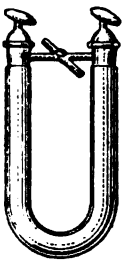


Fig. 9.

Henri Moissan, *Beschreibung eines neuen Apparates zur Darstellung reiner Gase.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 714—20. 20/6. — C. **1903**. II. 755.) DÜSTERBEHN.

Ferd. Pilz, *Ein neuer Bürettenverschluſs.* Vf. vereinigt den MOHRschen Glasstäbchenverschluſs mit einem Quetschhahn. Letzterer, dessen Spannung derart sein muſs, daſs er gerade festhält, ohne aber einen spürbaren Druck auszuüben, wird an der Stelle des Glasstäbchens dem Kautschuk aufgesetzt. Drückt man auf den Quetschhahn, so erfolgt ein Öffnen des Verschlusses. Zu beziehen durch PAUL ACH, Wien II. Pragerstraſse. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **7**. 441—42.) WOY.

O. v. Czadek, *Extraktionsapparat mit Quecksilberverschluſs.* Um die Verwendung von Kork und Glasschliff zu umgehen, hat Vf. Kühler, Extraktionsapp. und Wägekölbchen mittels zweier Quecksilberverschlüsse verbunden. Der Kolben trägt am oberen Ende des Halses eine abstehende, nach unten geschlossene Muffe, die zur Aufnahme der Hg dient. Das untere Ende des Extraktionsapp. ist glockenförmig erweitert und in seinen Dimensionen so gehalten, daſs es zwischen den Kolbenhals und die Muffe eingeschoben werden kann. In derselben Weise wird die Verb. zwischen dem oberen Ende des Extraktionsapp. und dem Kühler hergestellt. Die Befestigung des Extraktionsapp. und des Kolbens kann durch Stativklammern oder besonders bei Extraktionsbatterien durch Bajonett- oder Federverschluſs hergestellt werden, oder es kann der ganze App. samt Kolben durch einen im Wasserbade befindlichen beweglichen Doppelboden getragen werden. Zu beziehen durch W. J. ROHRBECKs Nfg. Wien I. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst **7**. 443—44. Wien. k. k. landw. bakter. und Pflanzenschutzstation.) WOY.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. G. Longinescu, *Polymerisation der Molekeln im flüssigen und im festen Zustande.* (Vergl. Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **1903**. 179; C. **1903**. II. 1045.) Wie früher gezeigt worden ist, gilt für die Best. der Zahl n der Atome in einer Molekel die Beziehung $[T/C \cdot D]^3 = n$, wo T der absolute F. oder Kp. eines Stoffes, D seine D. bei 0° und C eine Konstante bedeutet, die für die fl. Formart = 100, für die feste = 50 ist. Der auf diese Weise ermittelte Associationsfaktor stimmt für eine groſse Zahl Stoffe mit den von RAMSAY und von GUYE nach anderen Methoden gefundenen Zahlen gut überein. — Etwas kompliziert liegen die Verhältnisse bei Verbb., welche Br, J und andere Elemente mit hohen Atomgewichten enthalten; behufs Aufstellung einer allgemein gültigen Formel ist hier auch das Atomgewicht in Betracht zu ziehen. Wie Vf. gefunden hat, genügt es in diesem Falle,

die Konstante C als Funktion des Atomgewichtes zu definieren. Mit Hilfe eines Koordinatensystems: Atomgewicht-Faktor C, in welchem als bekannte Punkte die des Br 79, des J 66 und des Hg 46 für den fl. Zustand, sowie für den festen Zustand Hg = 15 und für das Atomgewicht 0 die Werte C = 100 (fl.) und 50 (fest) eingetragen werden, erhält man zwei Kurven, deren eine die C-Werte für den fl., die andere für den festen Zustand enthält; die des fl. Zustandes schneidet die Achse der Atomgewichte bei 350, die andere bei 290. Es gelten darnach die Gleichungen $C_{fl.} = 100 - A/3{,}7$ und $C_{fest} = 50 - A/5{,}9$, welche das Molekulargewicht der verschiedensten Substanzen (Elemente wie Verbb.) zu berechnen erlauben.

Vf. gelangt so zur Aufstellung von Tabellen, aus denen hier nur einige wichtigere Angaben herausgegriffen seien: Der Polymerisationsfaktor von C, Si, Li und Ca beträgt mehr als 200, von Be, Mg, Sr mehr als 100, von Na, Al, K über 50, von P, S, Cr, Mn, Fe, Co, Ni unterhalb 30, alles im festen Zustande. Na und K sind im fl. Zustande stärker polymerisiert wie im festen. — Mit Rücksicht auf das periodische System der Elemente sind auch einige Gesetzmäfsigkeiten zu erkennen. In den Vertikalgruppen nimmt die Polymerisation ab. Zwischen den Alkalimetallen einerseits, Cu, Ag und Au andererseits besteht ein wesentlicher Unterschied, indem die letzteren weniger polymerisiert sind. — In einer 3. Tabelle sind die Associationsfaktoren für eine Reihe organischer Verbb. mit Br u. J, ferner für organometallische Verbb. und anorganische Verbb. (hauptsächlich Chloride, Bromide und Nitrate) zusammengestellt. Die ersten zwei Klassen sind im fl. Zustande durchgängig nicht polymerisiert. Dagegen ist der Associationsfaktor von $PbCl_2$, $PbBr_2$ und $CdCl_2$ über 50; n. sind u. a. folgende Verbb. im fl. Zustande: $SbCl_3$ und $SbBr_3$, $AsCl_3$ und $AsBr_3$, $Ni(CO)_4$, $PbCl_4$. Für $CoCl_2$ (+ $6H_2O$) und $Cd(NO_3)_2$ (+ $4H_2O$) ergibt sich, dafs das Kristallisationsw. sich wie Konstitutionsw. verhält. (Ann. scient. de l'Univ. de Jassy **1904**. Sep. v. Vf. 9 S. Bukarest.) MITTASCH.

A. Hantzsch (in Gemeinschaft mit **E. Pinoff, T. S. Moore** u. **J. A. Lloyd**). *Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen.* Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen gasförmigen und festen Körpern sind noch nicht untersucht. Vf. studiert die Absorption von NH_3 — absolut oder mit Luft verd. — durch organische SS. und von HCl durch feste organische Ammoniakbasen. Die Art der Rk. führt zu einer sicheren Unterscheidung von festen Pseudoss. u. -basen von echten. Selbst ganz schwache SS., deren Dissociationskonstante in Lsg. nicht mehr gemessen werden kann, reagieren regelmäfsig und in absolutem NH_3 quantitativ mit NH_3, während bei starken u. sehr starken SS. leicht sekundäre Störungen durch Oberflächenänderung auftreten. Der Vorgang ist komplizierter Natur, da sich chemische und physikalische Erscheinungen superponieren. Reagieren die festen Substanzen mit absolutem NH_3 oder mit einem grofsen Überschufs von verd. NH_3, so kann man von einer Rk. erster Ordnung sprechen, bei Anwendung geringerer Mengen von verd. NH_3 ist die Berechnung nach dem Schema von Rkk. zweiter Ordnung vorzuziehen; doch sind beide Rechnungsweisen nur empirische Annäherungsformeln für kompliziertere Vorgänge. Die Verdünnung des NH_3 ist von enormem Einfluſs auf die Absorptionskonstanten, die Verdünnung der festen Substanz durch Glaspulver von geringerem. Alle echten SS. geben unter allen Bedingungen eine Konstante der Absorption.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden in einfachen Apparaten eudiometrisch oder manometrisch aus den verschwundenen Gasvolumen abgeleitet, kleine Temperaturschwankungen sind von geringem Einfluſs. Zur Unters. gelangt stets 1 Millimol der feingepulverten, meist mit Glaspulver vermischten Substanz, die in ein oben und unten offenes Röhrchen eingeschlossen ist.

Indifferente Stoffe, Ketone und aromatische Aldehyde reagieren mit NH_3 nicht.

Bei starken SS. ändern sich die Absorptionskonstanten viel weniger als die Dissociationskonstanten. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einem Gas und einem festen Körper wird eine obere Grenze besitzen, sie ändert sich um so weniger, je näher man dem Grenzwert ist; z. B. ist die Konstante zweiter Ordnung für 40%iges NH_3 für Monochloressigsäure 0,0013, für Trichloressigsäure 0,0018. Salicylsäure absorbiert das zweite NH_3-Molekül unmefsbar langsam. Die Absorptionsgeschwindigkeit, bezw. deren Hemmung durch sekundäre Störungen hängt nicht in einfacher Weise vom Volumenzuwachs bei der B. der NH_4-Salze ab. In absolutem NH_3 sind die Absorptionsgeschwindigkeiten für α-Naphtol (0,075), Benzoesäure (0,109) und Salicylsäure (0,067) von derselben Gröfsenordnung wie für starke SS.; der Vorgang ist hier im wesentlichen ein physikalischer Diffusionsvorgang. β-Naphtol absorbiert schwächer als α-Naphtol; stärker als letzteres absorbieren unter gleichen Bedingungen Pseudokumenol, p-Kresol, Phenol und p-Bromphenol, in der Reihenfolge ihrer Dissociationskonstanten. Von mehrwertigen Phenolen reagiert nur Hydrochinon normal, alle übrigen absorbieren weniger NH_3, als ihre Formel erwarten läfst. Benzantialdoxim reagiert normal, Benzsynaldoxim auffallend langsam und allmählich schwächer, so dafs es vielleicht eine Pseudosäure ist.

Bei der Absorption von absolutem HCl durch feste organische Basen zeigen die absoluten Werte der Konstanten erster Ordnung für die verschiedenen Basen wenig Charakteristisches, halten auch nicht die Reihenfolge der Dissociationskonstanten ein. Es scheint, als ob die Absorptionsgeschwindigkeit für HCl ebenso wie andere Reaktionsgeschwindigkeiten durch den Eintritt negativer Gruppen beschleunigt wird. Für verd. HCl sinken die Konstanten zweiter Ordnung, wie beim NH_3, sehr rasch mit der Konzentration des Gases, sind aber ebenfalls für die Basen charakteristisch; wesentlich ist — im Gegensatze zu Pseudobasen — ihre Konstanz. (Z. f. physik. chem. **48**. 289—329. 7/6. [Febr.] Leipzig.) W. A. Roth-Berlin.

Hans Euler, *Komplexbildung.* (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem Ges. s. C. **1904**. I. 1509). Vf. stützt die Annahme der Hydratation der Ionen durch verschiedene Beobachtungen: gleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Cl', Br', J'-Ionen, ganz ungleiche Diffusionsgeschwindigkeiten der entsprechenden Molekeln, Proportionalität der Wanderungsgeschwindigkeiten sämtlicher Ionen in W. und Methylalkohol ausgenommen $H^{\cdot}$ und $OH^{\cdot}$, die in W. abnorm. schnell wandern und nach der Ansicht des Vfs. nicht hydratisiert sind, während in Methylalkohol der vierwertige Sauerstoff Komplexe wie $H(CH_3OH)_n^{+}$ entstehen läfst. Das Ion $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ hat fast die Beweglichkeit des Ions $Ag^{\cdot}$, so dafs die Annahme, dafs das „Silberion" die Konstitution $Ag(H_2O)_2^{\cdot}$ hat, naheliegt. Damit steht im Einklang, dafs die innere Reibung einer $AgNO_3$-Lsg. und einer gleich konz. $Ag(NH_3)_2NO_3$-Lsg. fast identisch sind. — Nach den Hypothesen des Vfs. werden die Werte der Lösungsdrucke viel kleiner, als die bisherigen Werte der „scheinbaren Lösungstensionen" sind. Ob die wirklichen Lösungsdrucke vom Lösungsmittel abhängig sind, läfst sich nicht voraussehen. Vf. kritisiert die Nernstsche Darstellungsweise der „Lösungstension" vom Nützlichkeitsstandpunkt und leitet die zwischen Lsg. und Elektrode bestehenden Potentialdifferenzen auf Grund der Annahme ab, dafs zwischen den positiven Metallionen, die schon in der Elektrode vorhanden sind, und denen die sich in der Lsg. befinden, ein Verteilungsgleichgewicht besteht. (Arkiv för Kemi **1**. 203—20. 8/6. [13/4.*] Stockholm. Högskola.) W. A. Roth-Berlin.

Arthur Marshall, *Dampfdrucke flüssiger Mischungen von beschränkter gegenseitiger Löslichkeit. Vorläufige Mitteilung.* Obgleich dieser Gegenstand von der theoretischen Seite aus von Margules, Ostwald, Duhem und anderen ziemlich

ausführlich behandelt worden ist, so sind doch, von einigen ziemlich rohen Messungen von KONOWALOFF (1881) u. SCHREINEMAKERS (1900) abgesehen, wirkliche Verss. zur Prüfung der theoretischen Ableitungen nicht angestellt worden. Verss., die mit Mischungen von W. mit Äthyläther, Methylacetat und besonders mit Äthylmethylketon ausgeführt wurden, haben nun gezeigt, dafs die Kurve für den Gesamtdampfdruck in allen Fällen nahezu die gleiche Form hat, dafs diese Form aber von den von den genannten Autoren vorhergesagten Formen etwas abweicht. — Fügt man eine dieser verhältnismäfsig flüchtigen organischen Fll. allmählich zu W., so steigt der Dampfdruck rasch, bis das W. gesättigt wird. Es folgt dann eine zweite fl. Phase, und die Kurve wird im Einklang mit der Phasenregel zu einer horizontalen geraden Linie. Wenn eine zur völligen Lsg. des W. hinreichende Flüssigkeitsmenge zugefügt ist, so steigt die Kurve wieder, bis sie ein Maximum erreicht, alsdann fällt sie, bis sie bei 100% mit dem Dampfdruck der reinen Substanz zusammenfällt. Gerade in diesem Teil der Kurve ist die Abweichung von den vorhergesagten Formen eine merkliche. — Als Folge dieser Besonderheit wird die fl. Mischung, wenn sie nicht relativ sehr grofse Mengen des einen oder anderen ihrer Bestandteile enthält, ein Destillat von annähernd derselben Zus. liefern, wie sie der Punkt des Maximums gibt. Wenn z. B. bei Gemischen von Methyläthylketon und H_2O die ursprüngliche Fl. zwischen 10 u. 90% des Ketons enthält, so wird das Destillat ca. 88,6% desselben enthalten. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 142. 11/6. [2/6*.].)
HENLE.

G. Bruni und **A. Callegari**, *Gefrieren von Lösungen in dimorphen Lösungsmitteln.* Es wird vorausgesetzt, dafs der gel. Stoff mit keiner der beiden Modifikationen des Lösungsmittels feste Lsgg. bildet. An der Hand von Dampfdruck-Temperaturdiagrammen werden die beiden Fälle diskutiert, dafs das Lösungsmittel enantiotrop oder monotrop dimorph ist. Im ersten Fall ist die Gefrierpunktserniedrigung für die stabile Form gröfser als für die labile; ist die Lsg. sehr konz., so kann der Ausscheidung der labilen Modifikation ein höherer F. entsprechen als dem Ausscheiden der stabilen. Ist das Lösungsmittel monotropenantiomorph, so wird der labilen Form stärker erniedrigt als der des stabilen. Dies verschiedene Verhalten kann zur Erkennung des Charakters der Dimorphie dienen. Kennt man die beiden FF. u. den Umwandlungspunkt (T_1, T_2, T_3) und die kryoskopische Konstante für eine Modifikation also auch eine Schmelzwärme (z. B. Q_1), so kann man die Umwandlungswärme (Q_2) oder die kryoskopische Konstante für die andere Modifikation nach VAN'T HOFFs Gleichung berechnen: $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_3}$. Die Vf. arbeiten wie BECKMANN (Z. f. physik. Ch. **46**. 853; C. **1904**. I. 425) mit *Methylenjodid* und finden als FF. 5,7° für die stabile, 5,23° für die labile Modifikation. Der Umwandlungspunkt ist —6,5°. Die Umwandlungswärme 0,5. Die Zahlen stimmen mit der angeführten Gleichung überein. *o-Nitrobenzaldehyd* gibt aufser dem stabilen F. 43,0° einen labilen 40,4°. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist für die stabile Form 72, für die labile 79. Es liegs ein Fall von Monotropie vor. Die Kristallisationsgeschwindigkeit der labilen Form wird zwischen 14 und 36° gemessen. Jodmonochlorid ist ebenfalls monotrop-enantiomorp (STORTENBEEKER). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **15**. I. 481—89. [1/5.*] Bologna. Univ. Lab. Phys. Chem.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Bechhold, *Ausflockung von Suspensionen, bezw. Kolloiden und die Bakterienagglutination.* Vf. gibt eine kritische Zusammenstellung der bisher für die Ausflockung angegebenen Ursachen, prüft ältere Verss. nach und stellt neue an, bei denen er die Ausflockung von nichtorganisierten Kolloiden und Suspensionen mit der Ausflockung von gewöhnlichen und Agglutininbakterien in Parallele stellt; speziell wird die Hemmung der Ausflockung durch Salze studiert. Vf. kommt zu

folgenden Schlüssen: Die Ausflockung ist ein zeitlicher Vorgang. Die Ausflockungsgeschwindigkeit ist von der Konzentration der Suspension und des Elektrolyten in der Weise abhängig, daſs Erhöhung der Konzentration die Geschwindigkeit der Ausflockung steigert. Unterhalb einer bestimmten Konzentration beider Agenzien findet auch bei langdauernder Einw. keine Ausflockung mehr statt; oberhalb einer gewissen Grenze ist die Geschwindigkeit ziemlich unabhängig von der Elektrolytkonzentration. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration ist in der Nähe der Ausflockungsschwelle am deutlichsten. Zwischen der Ausflockung von Bakterien, Agglutininbakterien und unorganisierten Suspensionen, bezw. Kolloiden besteht kein prinzipieller Unterschied. Stets ist die Ausflockung abhängig von der Wertigkeit des Kations, dessen Wanderungsgeschwindigkeit u. Zersetzungsspannung und vom Dissociationsgrade des Elektrolyten. Bakterien werden durch ein- und zweiwertige Kationen mit höherer Zersetzungsspannung nicht ausgeflockt. Das Anion ist von geringem Einfluſs. — Die Ausflockung von unorganisierten Suspensionen und Kolloiden zweiter Ordnung kann durch Kolloide erster Ordnung (Eiweiſs, Gelatine, Dextrin etc.) gehemmt werden. — Agglutininbakterien werden durch Kolloide erster Ordnung nicht gehemmt, wahrscheinlich auch Bakterien nicht. Nicht die Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittels, sondern die B. einer schützenden Gelatine-Serumhülle und dergl. hemmt die Ausflockung. Die Suspension verhält sich, als wenn sie nur aus dieser Hülle bestände. Die B. der Hülle erklärt sich aus der Veränderung der im System wirksamen Oberflächenspannungen. Unregelmäſsigkeiten in der Ausflockung durch dreiwertige Salze, die Vf. namentlich bei Agglutininbakterien beobachtet hat, erklären sich vielleicht mit Umhüllung der Suspension durch hydrolytisch gebildetes, kolloidales $Al(OH)_3$ und $Te(OH)_3$. Durch chemische Behandlung von Bakterien mit $Pb(NO_3)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, A., SS. u. namentlich Uranylacetat lassen sich Bakterien herstellen, die gegen Ausflockungsmittel Übergänge von den Bakterien zu den Agglutininbakterien bilden. Besonders Beladung mit Uranylacetat nähert sie den letzteren. Bakterien wandern im elektrischen Strom wie alle echten Suspensionen nach der Anode. Agglutininbakterien werden durch den elektrischen Strom agglutiniert. Unorganisierte Suspensionen, denen ein Kolloid erster Ordnung zugesetzt ist, verhalten sich in Bezug auf Salzausflockung wie Bakterien. Agglutininbakterien zeigen in Bezug auf Salzausflockung Erscheinungen wie unorganisierte echte Suspensionen. Mit RÖNTGEN- und Ra-Strahlen konnte Vf. keine Ausflockung von Agglutininbakterien erzielen. (Z. f. physik. Ch. **48**. 385—423. 21/6. [28/2.] Frankfurt a. M. Inst. f. experim. Therapie.)

W. A. ROTH-Berlin.

D. Pacini, *Über die Elektrizitätserregung beim Durchleiten von Luft durch Wasser, das mit verschiedenen Substanzen verunreinigt ist.* J. J. THOMSON hatte bei seinen Unterss. über die Elektrizität der Tropfen die gröſsten Anomalien bei Farbstofflsgg. beobachtet. Im Anschluſs an diese Unterss. und ähnliche von LENARD, LORD KELVIN, R. FISCHER und ALESSANDRINI hat Vf. tropfenweise die bereiteten Farbstofflsgg. zu ganz reinem W. gefügt und die Zunahme des Potentials in Volts für eine Minute beim Durchleiten von trockener, CO_2-freier Luft gemessen, wobei der Luftdruck für die ganze Zeit streng konstant gehalten wurde. Nach den tabellarisch u. graphisch wiedergegebenen Ergebnissen lassen sich die untersuchten Substanzen in 2 Gruppen scheiden, a) Gruppe I, Farbstoffe, die nicht das Zeichen der Elektrisierung des W. bei Erhöhung der Konzentration ändern. Dazu gehören: *Pikrinsäure*, *Eosingelb*, *Naphtolgelb*, *Resorcin*, *Tartrazin*, *Naphtolgrün* und *Ponceau 3 R* und b) Gruppe II, Farbstoffe, die das Zeichen der Elektrisierung des W. bei Erhöhung der Konzentration ihrer Lsg. ändern. Dazu gehören: *Rosanilin*, *Methylviolett*, *Fuchsin*, *Malachitgrün*, *Safranin*, *Methylenblau*. Diese Einteilung der Farbstoffe in die zwei Gruppen stimmt überein mit der nach ihrem chemischen

Charakter, indem die sub a) genannten Farbstoffe sämtlich saure, die sub b) sämtlich basische Eigenschaften besitzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 559—62. 15/5.) ROTH-Breslau.

Hugo Kauffmann, *Zur Theorie der Pseudosäuren.* (Vgl. v. ZAWIDZKI, S. 172.) Nach dem Vf. ist v. ZAWIDZKI bei seinen Rechnungen eine irrtümliche Auslegung unterlaufen, indem er die von ihm mit K bezeichnete Größe für die Konstante des hydrolytischen Gleichgewichts hält. Diese experimentell ermittelte Größe, die für Pseudosäuren verschieden ist von der v. ZAWIDSKIschen Konstante K, nennt Vf. K′ und berechnet sie nach der Gleichung $K' = \overline{OH}^2 : c - \overline{OH}$. Die Beziehung zwischen K′ und k_2 ergibt sich nach dem Original zu $K' = k_{H_2O} : k_2$, wie Vf. schon früher abgeleitet hat. K′ ist unabhängig von allen auf die Umlagerung sich beziehenden Größen und umgekehrt proportional der experimentell ermittelten *K.* der freien S. (Pseudosäure oder nicht). Salze von Pseudosäuren müssen normale Hydrolyse zeigen. Die von v. ZAWIDZKI als Isomerisationskonstanten berechneten Zahlen k_2 bedeuten irgend etwas anderes. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2468—69. 25/6. [15/6.] Stuttgart. Lab. f. allgem. Chem.) MEUSSER.

Franz Streintz, *Fehlerquellen bei Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Bleisuperoxyd.* Vernachlässigt man den Übergangswiderstand von den Elektroden zum Superoxyd, so erhält man wie FERCHLAND (Z. f. Elektrochemie **9**. 670; C. **1903**. II. 785) erheblich zu große Zahlen. Durch Anwendung von 4 Elektroden, 2 parasitischen inmitten der PbO_2-Säule u. 2 Elektroden an den Enden der Säule, kann man den wahren spezifischen u. den Übergangswiderstand finden (2,2—2,3 Ohm und 6 Ohm Übergangswiderstand, während FERCHLAND 30—37 Ohm spezifischen Widerstand findet). Außerdem hat FERCHLAND Pb-Elektroden verwendet, die sich mit PbO_2 zu dem schlecht leitenden PbO umsetzen. Auch der Wert des Vfs. 2,23 Ohm ist vielleicht nur eine obere Grenze. (Z. f. Elektrochemie **10**. 414—15. 17/6. [20/5.].) W. A. ROTH-Berlin.

Ch. Nordmann, *Methode, den Ionisationszustand von Gasen kontinuierlich aufzuzeichnen. Ionograph.* Eine einfache Registriermethode des Ionisationszustandes von Gasen fehlt bisher. Bei dem Verf. des Vfs. befindet sich das Gas zwischen den beiden Kondensatorplatten; die eine ist auf ein genügend hohes Potential geladen, um den Sättigungsstrom zu erhalten, die andere ist mit einem Elektrometer und durch einen großen Widerstand (R) mit der Erde verbunden. Sind Q und Q' die Elektrizitätsmengen, die die geerdete Platte in zwei Intervallen aufnimmt, E und E' die zugehörigen Potentiale der Platte, so kann man durch geeignete Wahl von $R/E = Q R$ und $E' = Q R'$ machen. Die subjektiv oder objektiv vorgenommenen Ablesungen des Elektrometers sind also der Ionenzahl direkt proportional. Die Empfindlichkeit des App. ist R proportional, doch darf R nicht zu groß genommen werden, da sonst die einfache Beziehung nicht mehr gilt. Für die Unters. von radioaktiven Substanzen dürften 10^7 Ohm angemessen sein, die man sich durch eine CdJ_2-Lsg. in Amylalkohol zwischen Cd-Elektroden herstellen kann. Vf. nennt den App. „Ionograph“. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1418 bis 1420. [6/6.*].) W. A. ROTH-Berlin.

P. Villard, *Kathodenstrahlen.* Hält man ein enges, mit O_2 gefülltes, cylindrisches Geißlerrohr schräg zu den Kraftlinien eines starken magnetischen Feldes, so bemerkt man neben den gewöhnlichen, abgelenkten Kathodenstrahlen Strahlen, die den magnetischen Kraftlinien folgen. Letztere Strahlen nennt Vf. *magnetokathodisch.* Sie entstehen mit einer geringeren Potentialdifferenz als die gewöhnlichen Kathoden-

strahlen. Die Fluoreszenz auf dem Glase u. die Lumineszenz des durchstrichenen Gasraumes steigt mit der Feldstärke. Die Strahlen führen keine elektrische Ladung, wie sich auf verschiedenen Wegen nachweisen läfst. In einem elektrischen Felde beobachtet man eine Ablenkung, senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien. Je schwächer das Magnetfeld ist, um so stärker ist die elektrische Ablenkung. Die Eigenschaften der magnetokathodischen Strahlen sind also denen der Hittorfstrahlen entgegengesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1408—11. [6/6.*].)
W. A. Roth-Berlin.

A. Battelli u. **F. Maccarone**, *Sind die radioaktiven Emanationen elektrisch geladen?* Die bisherigen Unterss. (Rutherford, Becquerel, Mc Clelland) widersprechen sich. Die Vff. benutzen ein Elektrometer von kleiner Kapazität, dessen Empfindlichkeit sie in sehr hübscher Weise verstärken, so dafs sie Ladungen von 3×10^{-13} elektromagnetischen Einheiten konstatieren können. Da sie weder mit den Emanationen von 0,3 g RaBa-Salz von der Aktivität 25000, noch mit 1 g Giesel'scher Emanationssubstanz einen eindeutigen Ausschlag des Elektrometers beobachten können (weder bei der Temperatur der fl. Luft, noch bei Zimmertemperatur), schliefsen sie, dafs die Emanationen keine elektrische Ladung führen. Sie sind also keine Atomreste, die positive Ionen verloren haben, noch positive Ionen selbst (Becquerel). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 539—44. [15/5.*].)
W. A. Roth-Berlin.

Ciro Chistoni, *Induzierte Radioaktivität, die durch einen Blitz erzeugt ist.* Ziegelsteine, Kalkstückchen u. Fe-Teile eines Kirchtums, in den ein Blitz während eines heftigen Gewitters eingeschlagen hatte, zeigten noch nach ca. 20 Tagen deutlich induzierte Radioaktivität; die künstlich durch die Funken einer Induktionsmaschine erzeugte Radioaktivität verschwand innerhalb einer halben Stunde. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 548—50. [15/5.*].) W. A. Roth-Berlin.

R. Blondlot, *Die Eigenschaft zahlreicher Körper, von selbst einen fortwährenden Strom einer wägbaren Emission auszusenden.* Bringt man genau senkrecht über einen schwach phosphoreszierenden Fleck ein horizontales Metallplättchen an, z. B. ein Silberstück, so wird die Phosphoreszenz verstärkt, auch wenn sich das Geldstück mehrere Meter über dem Fleck befindet. Liegt das Geldstück unterhalb, so verstärkt es das Leuchten nur, wenn seine Entfernung vom Fleck kleiner als 6 cm ist. Statt Ag kann man Zn, Cu, Pb, feuchten Karton, aber nicht Au, Pt, Glas oder trockenen Karton nehmen. Hält man das Metallplättchen senkrecht, so gehen von beiden Flächen Ströme einer Emission aus, deren Weg einer ballistischen Kurve ähnelt. Hält man das Geldstück schräg zum Phosphoreszenzfleck, so trifft der Emissionsstrom den Fleck bei zwei verschiedenen Neigungen des Geldstückes, entsprechend den beiden Wurfkurven. Die Emission kann Karton u. Holz, aber nicht Glas durchdringen, von dem sie wie ein Wasserstrahl reflektiert wird. Man kann sie durch Röhren fliefsen lassen wie W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1473 bis 1476. 13/6.)
W. A. Roth-Berlin.

C. Chéneveau, *Brechungsindex von Lösungen.* Zeichnet man den Brechungsindex (n_D^{15}) als Funktion des %-Gehaltes oder der im Liter gel. Menge Substanz, so erhält man Kurven. Berechnet man nach der Formel von Gladstone oder Lorentz den Brechungsindex des W. in der Lsg. (z. B. nach Gladstone $= 1 + \frac{(n_{\text{Wasser}} - 1)\,(100 - \text{Prozentgehalt})\,\text{Dichte}}{100}$), so ist die Differenz zwischen dem Brechungskoeffizient der Lsg. und dem des W. in der Lsg. der Konzentration

des Gelösten proportional. Für H_2SO_4 ändert sich der Proportionalitätsfaktor zwischen 95 und 3% nur von 0,0002303 bis 0,0002381. Das findet Vf. für 35 Elektrolyte. Aus Beobachtungen an verd. Lsgg., die andere Forscher angestellt haben, errechnen sich fast die gleichen Konstanten. Vf. schliefst, dafs die Wirkung des Gelösten auf den Gang des Lichtstrahls eine additive Atomeigenschaft ist, unabhängig vom Dissoziationsgrad und von Hydratbildung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1483—86. [13/6.].) W. A. Roth-Berlin.

C. Chéneveau, *Brechungsvermögen gelöster Körper. Näherungsgesetze.* Vf. nennt molekulares, bezw. äquivalentes Brechungsvermögen die mit dem Molekular-, bezw. dem Äquivalentgewicht multiplizierten Konstanten der vorstehenden Abhandlung. Die Differenz der äquivalenten Brechungsvermögen zweier Salze mit gleicher S. oder Base ist von der Natur der S. oder Base unabhängig. Das molekulare Brechungsvermögen ändert sich nicht proportional dem Molekulargewicht. Mit steigendem Molekulargewicht fällt $\frac{K_m}{\text{Mol.-Gew.}}$ (die Ammoniumsalze stehen aufserhalb der Reihe). $\frac{K_m}{\sqrt{\text{Mol.-Gew.}}}$ ist angenähert konstant. Doch gilt diese Beziehung weniger streng als die ersten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1578—81. 20/6.) W. A. Roth-Berlin.

E. Goldstein, *Diskontinuierliche Leuchtspektra fester organischer Körper.* Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1976; C. **1903**. II. 322. Feste aromatische Stoffe zeigen unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen bei der Temperatur der fl. Luft häufig ein diskontinuierliches Spektrum, auch wenn sie nur C, H und O enthalten. Nach Unterbrechung der Entladung ist auch das Spektrum des Nachleuchtens der Substanz diskontinuierlich; besonders hell ist das Licht nach Entfernung der fl. Luft, geht aber schnell zurück. Substanzen mit zwei oder mehr Ringen liefern beim Bestrahlen leichter diskontinuierliche Spektren als Substanzen mit nur einem Ring. Dies gilt auch für heterocyklische Körper. Das Spektrum ändert sich bei jeder chemischen Veränderung eines Körpers. Im Spektrum des Quecksilberdiphenyls sind Hg-Linien nicht wahrnehmbar. Bei Stellungsisomeren stimmt der Typus des Spektrums überein (Beschaffenheit der Maxima und ihre allgemeine Anordnung), die absolute Lage der Maxima und mitunter ihre Anzahl differiert aber von Substanz zu Substanz. Substitution eines H-Atoms durch eine nur aus C und H zusammengesetzte Gruppe ändert den Typus des Spektrums wenig, Substitution durch andere Elemente dagegen stark. Es gibt nur wenige Ausnahmefälle, wo eine Substanz mit zwei oder drei Ringen kein diskontinuierliches Spektrum zeigt, z. B. manche Nitrokörper.

Es zeigt sich kein wesentlicher Unterschied in den Spektralerscheinungen bei gewöhnlicher und bei sehr tiefer Temperatur, doch ist starke Kühlung auch bei Substanzen mit geringem Dampfdruck empfehlenswert, um Sublimation und Zers. hintan zu halten. Die Fluoreszenz mancher der untersuchten Körper in geeigneten Lösungsmitteln hängt mit den vom Vf. beschriebenen Spektren der festen Substanzen nicht zusammen, da die Fluoreszenzspektra der Lsgg. kontinuierlich sind. Den Emissionsspektren entsprechen nicht gleiche Absorptionsspektra, denn die Phosphoreszenz der Körper ist von einer vorherigen Veränderung durch die auftreffende Strahlung bedingt. (Verh. Dtsch. phys. Ges. **6**. 156—70. [15/4*.] Berlin.) W. A. Roth-Berlin.

E. Goldstein, *Emissionsspektra aromatischer Verbindungen.* Wenn auch das Vorhandensein von zwei Ringen im Molekül die Disposition zum Auftreten eines diskontinuierlichen Spektrums erhöht (Phtal- und Benzoesäure geben ein konti-

nuierliches, ihre Anhydride ein diskontinuierliches Spektrum!), so existieren doch auch Substanzen mit einem Ring, die beim Bestrahlen oder beim Nachleuchten ein diskontinuierliches Spektrum geben. Benzoe-, Paraoxybenzoe-, Anis-, Terephtalsäure, Phenol geben primär ein kontinuierliches, beim Nachleuchten ein diskontinuierliches Spektrum. Die Farbe des Nachleuchtens ist von der des primären Leuchtens verschieden. Die beiden Farben können auch zugleich auftreten u. mit verschiedener Geschwindigkeit abklingen. Aromatische Kohlenwasserstoffe und manche Phenole geben sofort ein diskontinuierliches Spektrum. Für stellungsisomere Verbb. (z. B. o-m-p-Verb.) ist der Spektraltypus identisch.

Folgt eine Zusammenstellung der aromatischen Körper mit einem Ring, die ein diskontinuierliches Spektrum geben; besonders intensiv sind die Spektra der Xylole. (Verh. Deutsch. Phys. Ges. **6**. 185—90. [13/5.*].) W. A. Roth-Berlin.

E. Salvioni, *Blondlots n-Strahlen.* Ohne Blondlots Angaben kritisieren zu wollen, beschreibt Vf. eine Reihe von mifslungenen Verss., n-Strahlen zu erzeugen, objektiv darzustellen u. zu messen. Er benutzt Blondlots Versuchsanordnungen u. Strahlungsquellen oder analoge, aber fast immer mit negativem Erfolg. Schliefslich kann er Messungen machen, als er eine Auerlampe, die von einer, vorn mit Al bedeckten Spalt versehenen Blechschachtel umgeben ist, als Strahlungsquelle und einen Leuchtstreifen aus komprimiertem Ca-Sulfid als Indikator verwendet. Die Messungen der Brechungsindices — aus Beetst. von Bild- und Gegenstandsweite — gaben eine unentwirrbare Zahl von Helligkeitsmaximis der Phosphoreszenz; die daraus berechneten Brechungsexponenten würden Zahlen zwischen 3,13 und 1,57 ergeben. Je genauer Vf. mafs, desto unklarer wurde die Sachlage. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 610—16. [4/6.*] Messina. Univ.) W. A. Roth-Berlin.

F. P. Le Roux, *Erscheinungen, die beim Betrachten von schwach durch gewisse Lichtarten zum Leuchten gebrachten Oberflächen im verdunkelten Zimmer auftreten, speziell beim Betrachten von phosphoreszierenden Sulfiden. Wirkung der Anästhetika.* Erscheinungen, wie sie mit den n-Strahlen beobachtet sind, kann man begegnen, wenn man einen schwach leuchtenden Fleck, etwa von phosphoreszierendem Sulfid, lange im Dunkeln mit einem oder mit beiden Augen betrachtet. Die Lichtintensität scheint zu schwanken, scheint oszillierend zu werden, der Durchmesser des Leuchtflecks scheint abzunehmen. Es sind das aber rein subjektive Erscheinungen, die in das Gebiet der Sinnesphysiologie gehören. Atmet man ein wenig Dampf von Ä. oder Chlf. ein, so scheint die Leuchtintensität ebenfalls abzunehmen; dafs auch diese Erscheinung nur subjektiv ist, läfst sich leicht zeigen. Unter dem Einfluſs von A.-Dampf scheint die Leuchtintensität umgekehrt zu wachsen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1413—15. [6/6.*].) W. A. Roth-Berlin.

Jean Becquerel, *Anästhesie der Metalle.* Die Molekeln eines Körpers geben n- oder n_1-Strahlen aus, je nachdem ob sie durch Druck oder Zug aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht sind und in Vibration geraten. Vf. will prüfen, ob die für die Strahlen durchlässigen Stoffe unter dem Einfluſs der Strahlen selbst eine vibratorische Bewegung annehmen und so sekundäre Strahlungsquellen werden. Zu dem Ende untersucht Vf., ob die Anästhetika, deren Dämpfe an sich für die Blondlotstrahlen durchlässig sind, den Metallen die Fähigkeit nehmen, n-Strahlen durchzulassen. Das wird in der Tat gefunden. Anästhetika nehmen also strahlenden Metallen auch die Ausstrahlungsfähigkeit, weil die anästhetisierte Oberfläche keine Strahlen mehr durchläfst; komprimiertes Holz, Glastränen u. dergl. werden durch Ä. und Chlf. nicht tangiert. Die Fortpflanzung der Blondlotstrahlen durch Metalle ist also ein komplexes Phänomen. — Möglicherweise bestehen die n-Strahlen aus

zwei Elementen, einer der Lichtbewegung ähnlichen Wellenbewegung, die etwa Lichtgeschwindigkeit besitzt, und einer sich langsam fortpflanzenden Energie. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1415—18. [6/6.*].) W. A. Roth-Berlin.

Albert Colson, *Verwendung der n-Strahlen in der Chemie.* Ähnlich wie bei der Umsetzung von Sulfaten der Schwermetalle mit Alkalihydroxyden treten n-Strahlen auf, wenn man Barytw. mit einer $ZnSO_4$-Lsg. sättigt; die Strahlung bleibt aus, wenn man die Schwermetalllsg. mit Barytw. versetzt. Verschiedenen physikalischen Erscheinungen müssen verschiedene chemische Rkk. entsprechen. Gießt man Barytw. in $ZnSO_4$-Lsg., so tritt mit Phenolphtaleïn der Farbenumschlag ein; wenn $^3/_4$ der theoretischen Menge zugegeben sind. Die Zus. und Menge des Nd. ist in allen Phasen der Fällung die gleiche, sobald nur das $ZnSO_4$ im Überschuſs vorhanden ist, ebenso die Wärmetönung. Die Wärmetönung ist gröſser als diejenige, welche der einfachen Umsetzung zu $Zn(OH)_2$ u. $BaSO_4$ entspricht. Der Nd. entspricht der Zus. $4ZnSO_4 + 3Ba(OH)_2$ u. scheint aus $3BaSO_4 + SO_4(ZnOZnOH)_2$ zu bestehen. Gibt man die Zn-Lsg. zum Barytw., so tritt bei langsamem Arbeiten die gewöhnliche vollständige Fällung $[Zn(OH)_2 + BaSO_4]$ ein; das entsprechende tritt bei $CuSO_4$ auf, während Zusatz von $Ba(OH)_2$ zu einer verd. $CuSO_4$-Lsg. einen Nd. von der Zus. $SO_4<\begin{matrix}Cu-O-Cu-O\\Cu-O-Cu-O\end{matrix}>Cu$ gibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1423—25. [6/6.*].) W. A. Roth-Berlin.

Jean Becquerel, *Beiträge zum Studium der n- und n_1-Strahlen.* Temperaturveränderung ist von Emission von n-, bezw. n_1-Strahlen begleitet, u. zwar werden bei der Ausdehnung der Körper durch Erwärmung n_1-Strahlen, bei der Kontraktion durch Abkühlung n-Strahlen ausgesendet. Bologneser Glastropfen senden gleichzeitig (nach verschiedenen Richtungen) n- und n_1-Strahlen aus. Da die Körper in ihrer Längsrichtung ausgedehnt sind, senden sie in dieser Richtung n_1-Strahlen, senkrecht zur Oberfläche, wo sie kontrahiert sind, n-Strahlen aus; speziell die Spitze ist eine starke Quelle von n_1-Strahlen. A. macht Metalle für Blondlotstrahlen undurchsichtig, ähnlich, aber nicht ganz so intensiv wie Chlf. Konzentriert man die n-Strahlen mittels eines Al-Konus, dessen Basis in eine mit A.-Dämpfen zu füllende Flasche taucht, aber selbst durch Glas vor der Einw. des A. geschützt ist, so erregt A.-Zufuhr die Quelle anfangs, um sie dann zu schwächen. Das gleiche gilt für n_1-Strahlen. Stahl, der keine n_1-Strahlen auszusenden scheint, verhält sich etwas anders als Al oder Cu. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1486—89. 13/6.) W. A. Roth-Berlin.

A. Quartaroli, *Einige thermochemische Vergleiche.* Vf. versucht die komplizierten Beziehungen zwischen chemischer Zus. und physikalischen Eigenschaften vollständiger und übersichtlicher als bisher darzustellen, indem er Hilfsmittel der analytischen Geometrie (Vektorentheorie) und graphische Darst. heranzieht. Er behandelt die Bildungswärme anorganischer und organischer Substanzen. Eine kurze Inhaltsangabe ist bei der mathematischen Darstellungsweise des Vfs. unmöglich. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 293—323. [7/12. 1903.] Pisa.) W. A. Roth-Berlin.

Heinrich Goldschmidt u. **Halfdan Larsen**, *Katalytische Wirkung von Metallchloriden.* Studiert wird zunächst die Chlorierung des *Nitrobenzols* zu *m-Nitrochlorbenzol* unter der Einw. von $SnCl_4$ und $AlCl_3$ bei 50 und ca. 100°. Gleiche Teile einer Lsg. des Chlorids und einer Lsg. von Cl_2 in ganz wasserfreiem Nitrobenzol werden gemischt u. die Abnahme des Cl_2-Titers bestimmt. Die Rk. ist eine glatte Rk. erster Ordnung; die Geschwindigkeit ist der Menge des Katalysators propor-

tional. $\frac{dx}{dt} = K \cdot C_{\text{Katalysator}} (a-x)$. K ist für $SnCl_4$ bei 50° 0,00078, für $AlCl_3$ bei 50° 0,0239, bei ca. 100° 0,131. Zwischen 50 und 100° bewirken 10° Erhöhung also eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstanten um das 1,35-fache. $FeCl_3$ wirkt noch stärker, $AlCl_3$, $SbCl_5$, $AsCl_3$ u. PCl_5 wirken ganz schwach oder garnicht. Die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. wird mit *Anisol* (Lösungsmittel) und *Benzylchlorid* studiert. Es bildet sich der Methyläther des p-Benzylphenols. $AlCl_3$ wirkt bei Zimmertemperatur nicht auf Anisol. Anisol zieht an der Luft stark W. an. Der Cl-Gehalt aus dem unveränderten Benzylchlorid wird nach VOLHARD bestimmt. Die entstehende HCl stört die Rk. nicht. Die Versuchstemperaturen sind 0, 15 und 25°. Auch hier gilt die einfache Gleichung $\frac{dx}{dt} = K(a-x) C_{AlCl_3}$. 10° Temperaturerhöhung verdoppelt die Reaktionsgeschwindigkeit. Zwischen Säurechloriden, KW-stoffen und $AlCl_3$ geht die Rk. glatt, aber unmefsbar schnell vor sich, und das entstehende Keton bindet das $AlCl_3$. (Z. f. physik. Ch. **48**. 424—34. 21/6. Christiania. Chem. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

M. C. Schuyten, *Über die Umsetzung von Schwefel in Eisen.* Bei der Unters. verschiedener Schwefelmuster hat es sich wiederholt gezeigt, dafs dieselben, wenn sie mit $KClO_3 + HNO_3$ zu K_2SO_4 oxydiert wurden, ein rein weifses, mit KCNS keine Fe-Rk. zeigendes Prod. ergaben, wogegen die gleichen Muster, wenn sie vor Ausführung der Oxydation einer ruhigen Verbrennung unterworfen und alsdann in gleicher Weise mit $KClO_3$ u. HNO_3 behandelt wurden, einen gelben, deutlich Fehaltigen, mit HCl und KCNS eine blutrote Färbung liefernden Rückstand hinterliefsen. Auf Grund dieser Beobachtungen kann Vf. den im S auftretenden Fehaltigen Körper (vgl. v. HASSLINGER, Monatshefte f. Chemie **24**. 729; C. **1904**. I. 151) nicht als eine Verunreinigung des S betrachten, sondern nimmt an, dafs der Schwefel sich bei langsamer Verbrennung an der Luft teilweise in Eisen verwandelt. (Vorläufige Mitteilung. Antwerpen **1904**. 3 SS.; Sep. v. Vf.) HENLE.

Henri Moissan, *Über die Entflammungstemperatur und die langsame Verbrennung des Schwefels in Luft und Sauerstoff.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 723—29. 20/6. — C. **1903**. II. 1103.) DÜSTERBEHN.

B. Gosio, *Über die Zersetzung der Selensalze durch Mikroorganismen.* Vf. hat seine Verss. mit den Telluriten (S. 175) auch auf die diesen chemisch so ähnlichen *Selenite* ausgedehnt. Dieselben werden von den Mikroorganismen sehr leicht unter B. einer roten Substanz, wahrscheinlich von metallischem Selen, angegriffen. Diese mikroorganische Biork. des Selens ist ein bei den Mikroorganismen sehr verbreitetes Phänomen, hat grofse Analogie mit der mikroorganischen Biork. des Tellurs und kann wie diese als Zeichen u. als Erkennungsmerkmal eines Bakterienlebens gelten. Die Rk. selbst führt man zweckmäfsig in der Weise aus, dafs man 1—2 Tropfen einer 20%ig. Selenitlsg. zu Bakterienkulturen in völliger üppiger Entw. — am besten jungen Kulturen von 20—24 Stunden — fügt. Nach 10 Minuten beginnt schon die Zers., nach 30—40 Minuten beobachtet man bereits bei günstiger Temperatur eine reichliche Fällung. Bei Kulturen von Bac. coli in Agar zeigte sich z. B. die Rötung bei 37° schon nach 6 Minuten; bei 1 Monate alten Kulturen trat die Rk. auch noch ein, aber weit langsamer. Je nach ihrem Verhalten teilt Vf. die Mikroorganismen in 3 Gruppen ein, je nachdem sie die Selenrk. a) sehr deut-

lich, b) deutlich, aber weniger intensiv und c) undeutlich zeigen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 642—45. 4/6. Rom. Bakteriolog. Lab. des Gesundheitsamtes.) ROTH-Breslau.

Joseph William Mellor, *Die Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor. Einwirkung der stillen Entladung auf Chlor.* Es wurde ein App. konstruiert, mittels dessen Cl vor Vermischung mit H in beliebiger Weise behandelt werden kann, ohne daſs die Gleichheit der Verhältnisse des H und Cl im BUNSEN-ROSCOEschen Aktinometer beeinträchtigt wird. Die elektrolytisch entwickelten Gase werden zuerst durch die Fl. im Belichtungsgefäſs geleitet, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist; alsdann werden die Gase in das Belichtungsgefäſs eingeführt, ohne daſs sie durch diese Fl. hindurchsprudeln. — Wenn das Chlorgas vor Vermischung mit H durch einen gläsernen „Ozonapp." geleitet wird, so wird die Induktionsperiode verkürzt, wie es die dritte Kolumne nachstehender Tabelle zeigt. Die Zahlen in der vierten Kolumne wurden unter Verwendung des gleichen App. erhalten, wenn das Cl vor Vermischen mit dem H dem Licht einer Acetylenflamme ausgesetzt worden war. Die Zahlen in der zweiten Kolumne wurden erhalten bei Verss. mit Cl, das keinerlei Vorbehandlung unterworfen war.

Zeit	Gewöhnliches Chlor	Bewegung des Index mit	
		Cl u. stiller Entladung	Cl u. Acetylenlicht
1 Min.	0,1 cm	1,8 cm	2,5 cm
2 „	0,1 „	4,4 „ *	4,2 „ *
3 „	0,4 „		
4 „	1,5 „		
5 „	3,0 „		
6 „	4,0 „ *		

Der Stern * bedeutet, daſs die Gase sich nachher in konstantem Verhältnis vereinigten. — Feuchtes Chlor ist gegenüber H chemisch aktiver, wenn es zuvor dem Licht oder einer stillen elektrischen Entladung ausgesetzt wurde. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 140—41. 11/6. [2/6.*].) HENLE.

L. M. Dennis u. **A. W. Browne**, *Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride.* Nach einer kurzen historischen Übersicht über die bis jetzt über Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride veröffentlichten Arbeiten berichten Vff. über Unterss., die zum Gegenstand hatten: A) die Methode von W. WISLICENUS zur Darst. von Stickstoffwasserstoffsäure (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2084; C. **92**. II. 314), B) die Zus. gewisser anorganischer Trinitride, C) eine Methode zum Nachweis von HN_3 u. anorganischen Trinitriden, u. D) die Rk. zwischen HN_3 und $KMnO_4$ bei Ggw. von H_2SO_4.

A) Auf Grund ihrer Prüfung empfehlen Vff. folgende Ausführungsform: 100 g metallisches Na werden in eine Nickelschale gebracht und in einem Eisenbade in einem über Natronkalk und geschmolzenem NaOH getrockneten NH_3-Strome auf 350° erhitzt. Während des Prozesses darf die Temperatur nicht unter 250° fallen. Sobald das Na geschmolzen ist, wird das Einlaſsrohr für NH_3 unter die Oberfläche des Metalls gebracht. Wenn kein Wasserstoff mehr entweicht, ist die Rk. beendet (nach ca. 5—7 Stunden). Der App. wird dann abkühlen gelassen und am besten vor der weiteren Behandlung der gröſsere Teil des Prod. (ca. $^3/_4$) entfernt und im Exsikkator über Na aufbewahrt. Das Eisenbad mit dem übrigen Natriumamid in der Nickelschale wird mit einem App. verbunden, der trocknes N_2O liefert. Betreffs der Einzelheiten der Apparatur muſs auf Beschreibung und Abb. des Originals

verwiesen werden. Wenn alle Luft aus dem App. durch N_2O verdrängt ist, wird das Eisenbad auf 190° erhitzt. Das Einlafsrohr für N_2O wird nicht in das geschmolzene Amid eintauchen gelassen. Die Umwandlung von 25 g Natriumamid dauert ca. 5 Stunden. Die Rk. ist beendet, wenn kein NH_3 mehr entweicht. Das Prod. wird im N_2O-Strome erkalten gelassen. Zur Darst. der freien Stickstoffwasserstoffsäure wird die wss. Lsg. des Reaktionsprod. (Gemisch von NaOH u. NaN_3) mit einigen Tropfen Lakmuslsg. versetzt, zum Sieden erhitzt u. zur sd. Fl. allmählich (aus einem Tropftrichter) H_2SO_4 (1 : 1) zugesetzt, bis die S. im Überschufs ist. Das Destillat wird unterdessen in etwas vorgelegtem W. aufgefangen. Die Dest. wird fortgesetzt, bis im Destillat durch $AgNO_3$ keine HN_3 mehr nachweisbar ist.

B) Lithiumtrinitrid und Bariumtrinitrid enthalten, entsprechend den früheren, von CURTIUS u. RISSOM (J. f. pr. Chem. [2] **58**. 261; C. **98**. II. 1238) als unrichtig hingestellten Angaben von DENNIS u. BENEDICT (Journ. Americ. Chem. Soc. **20**. 225; C. **98**. I. 878) je 1 Mol. Kristallwasser. Silbertrinitid ist nicht, wie CURTIUS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3023) angegeben hat, in W. und verd. SS. vollkommen unl., sondern löst sich in h. verd. HNO_3 u. sogar in sd. W. 1 l W. löst ca. 0,1 g.

C) CURTIUS u. DARAPSKY (J. f. pr. Chem. [2] **61**. 408; C. **1900**. II. 15) haben gezeigt, dafs beim Zusatz von Ferriammoniumsulfat zu einer Lsg. eines Trinitrids eine blutrote Färbung entsteht, und dafs beim Stehen besonders verd. Lsgg. sich ein braunes, basisches Ferritrinitrid ausscheidet, das beim Kochen vollkommen hydrolysiert wird. Vff. fanden, dafs die Färbung auch in verd. Lsgg. beständig ist, wenn Ferrisalz im Überschufs vorhanden ist. Die Färbung ist der Farbe einer Ferrisulfocyanatlsg. sehr ähnlich. In beiden Fällen nimmt die Farbintensität mit der Verd. sehr schnell ab, doch verblafst eine Ferrisulfocyanatlsg. schneller, als eine Lsg. von Ferritrinitrid. Die Ferrichloridprobe läfst sich ganz allgemein zum Nachweis von HN_3 u. Trinitriden benutzen, und zwar noch in Lsgg., die $1N_3$ in 100000 Tln. W. enthalten.

D) Die Annahme der Vff., dafs $KMnO_4$ auf HN_3 entsprechend der Gleichung:

$$2KMnO_4 + 10HN_3 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 15N_2$$

einwirken würde, und HN_3 sich quantitativ durch Titration mit $KMnO_4$ würde bestimmen lassen, hat sich nicht bestätigt. Das bei der Rk. sich entwickelnde Gas enthält neben N_2 Sauerstoff. Die quantitative Zus. des Gasgemisches wurde sowohl bei Überschufs von $KMnO_4$, wie bei Überschufs von HN_3 ermittelt. Bei Überschufs von $KMnO_4$ variierten die Resultate verschiedener Verss., doch stimmen die gefundenen Zahlen ziemlich gut mit den nach der Gleichung:

$$4KMnO_4 + 2H_2SO_4 + 8HN_3 = 2K_2SO_4 + 4MnO_2 + 6H_2O + 12N_2 + O_2$$

berechneten überein. Bei Überschufs von HN_3 sind die Resultate konstanter. Die gefundenen Mengen entsprechen im letzteren Falle am besten der Gleichung:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 6HN_3 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 6H_2O + 9N_2 + O_2.$$

Zur quantitativen Best. läfst sich die Rk. zwischen $KMnO_4$ u. HN_3 jedenfalls nicht benutzen, doch erscheinen die erhaltenen Resultate den Vff. geeignet, die Struktur des $KMnO_4$ aufzuklären. Sie gedenken deshalb, auf den Gegenstand später zurückzukommen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 577—612 u. Z. f. anorg. Ch. **40**. 68—109. Juni. [März.] Ithaca, N.-Y. Cornell Univ.) ALEXANDER.

R. Nasini u. F. Anderlini, *Versuche mit der kalt-warmen Röhre im elektrischen Ofen.* Die Vff. wollen prüfen, ob sich in einer kalt-warmen Röhre bei der mit dem

elektrischen Widerstandsofen erreichbaren Temperatur N_2 und O_2 direkt verbinden. Obwohl sie die Temperatur bis 2000° steigern, können sie mit zwei verschiedenen Versuchsanordnungen keine direkte Verb. nachweisen. In einem Kohlenrohr steckt ein aufsen und innen glasiertes Porzellanrohr, in diesem ein poliertes, ganz oder partiell von W. durchflossenes Messingrohr — Da Argon in GESSLERschen Röhren mit Mg-Polen absorbiert zu werden scheint, prüfen die Vf. nach, ob Mg-Band bei hohen Temperaturen (1500—2000°) Argon direkt absorbiert, finden aber ebenfalls keine Spur davon. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 535—39. [15/5.*] Roma.) W. A. ROTH-Berlin.

Henri Moissan u. **A. Rigaut**, *Neue Darstellung von Argon.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 735—38. 20/6. — C. **1904**. I. 11.) DÜSTERBEHN.

Franz Küspert, *Über den Diamant.* Vf. bringt eine ausführliche Literaturzusammenstellung über *Darstellung* u. *Geologie* des Diamants. (Natur u. Schule **3**. 239—48. 292—99. 1904. Nürnberg. Sep. v. Vf.) VOLLAND.

Charles Simmonds, *Reduzierte Silikate.* (J. Chem. Soc. London **85**. 681—85. 31/5. London. Government Laboratory. — C. **1904**. I. 1592.) HENLE.

Henri Moissan u. **F. Siemens**, *Einwirkung von Silicium auf Wasser unterhalb 100°.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2395—97. 25/6. — C. **1904**. I. 1472.) DÜSTERB.

A. Tardy und **P. A. Guye**, *Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride.* II. (Forts. v. Journal de Chimie Physique **1**. 121; C. **1903**. II. 861; vergl. auch Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **16**. 393. 652; C. **1903**. II. 1359; **1904**. I. 566.) Wirkungsweise der Diaphragmen. In einem Elektrolyseur mit Diaphragma sind folgende, von den Vff. näher erörterte Hauptvorgänge zu unterscheiden: 1. Physikalische Diffusion des Alkalis aus der Kathodenfl. in den Anodenraum. 2. Wanderung von OH'-Ionen in den Anodenraum. 3. Niveausenkung der Anodenfl. infolge elektrischer Osmose nach dem Kathodenraum. 4. Hierdurch veranlafste Diffusion der Kathodenfl. nach dem Anodenraum. Betreffs 2 ist früher gezeigt worden, dafs diese Wanderung die Hauptursache des Überganges von Alkali in den Anodenraum ist. Durch das Entgegenwirken von 3. und 4. wird nach einiger Zeit ein stationärer Zustand erreicht; die hierbei herrschende Niveauerniedrigung ist proportional der Stromstärke und der Dicke des Diaphragmas und umgekehrt proportional seiner Oberfläche. Die Analogie zwischen der Wirkung von Diaphragmen und derjenigen von Kapillarröhren gibt das Recht, das Diaphragma theoretisch als ein System von kapillaren Kanälen zu behandeln, wobei aber die vielfache Richtungsänderung und Verzweigung der einzelnen Röhren in Betracht zu ziehen ist. Die Wanderung der Ionen ist unabhängig vom Diaphragma, von der Diffusion, der elektrischen Endosmose und dem Überfliefsen der Anodenfl.; bei einer Unters. der Wirksamkeit von Diaphragmen ist mithin nur der Einfluſs, welchen Diffusion, Endosmose und das Überfliefsen ausübt, zu berücksichtigen. Die früher aufgestellte Gleichung für das „augenblickliche Rendement" $r = f(c)$ ist um zwei substraktive Glieder zu erweitern, indem zu setzen ist: $r = f(c) - k_1 c - k_2 c$. Der Koeffizient k_1 hängt von der Diffusion, sowie von der elektrischen Osmose, k_2 von der Permeabilität des Diaphragmas ab.

Experimenteller Teil. Untersucht wurde die Porosität und die Permeabilität folgender Diaphragmen: 1. M. VON PUKAL, Berlin. 2. Porzellandiaphragma von MALLIÉ, Paris. 3. M. VON VILLEROY und BOCH. 4. Asbestdiaphragma von BERNFELD, Leipzig. 5. Kieselsäurediaphragma der „Société des

Pierres Blanches", Paris. — Die Porosität wird durch den Gewichtsunterschied des völlig durchfeuchteten und des trocknen Diaphragmas gemessen; aus Volumen, Gewicht und Querschnitt werden eine Reihe anderer wichtiger Gröſsen (Volumen der Kanäle, Verhältnis der Hohlräume zum Volumen der festen M. u. s. w.) berechnet. Die Permeabilität wurde in der Weise bestimmt, da das Fl.-Volumen gemessen wurde, welches unter bestimmten Bedingungen bei konstantem Überdruck durch ein (scheibenförmiges oder cylindrisches) Diaphragma in bestimmter Zeit floſs. Der Koeffizient der Permeabilität k' ist die Menge W., die bei bestimmter Temperatur in einer Stunde durch 1 qdm bei einem Überdruck von 1 cm W. hindurch getrieben wird; der Koeffizient der absoluten Permeabilität k ist diejenige Zahl, welche aus der Beziehung auf eine Fl. von der Viskosität 1 resultiert. Diesem Koeffizient k ist auch der Verlust an Salz durch elektrische Endosmose proportional. Von einer Reihe Beststt. betreffs der *Viskosität des Wassers* seien folgende auszugsweise wiedergegeben:

Temperatur	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Viskosität	0,01778	0,015095	0,013025	0,011335	0,010015	0,00891	0,007974

Zu den Messungen der Porosität und der Permeabilität kommen noch Beststt. der Diffusion (ausgeführt mit einem Elektrolyten von bekannter Diffusion).

Auf Grund der verschiedenen Resultate, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann, ist es möglich, eine Anzahl charakteristischer Konstanten eines Diaphragmas aufzustellen, die für die Beurteilung seiner Leistungsfähigkeit von Wert sind: 1. Verhältnis r_1 der Hohlräume zum scheinbaren Volumen des Diaphragmas. 2. Absoluter Koeffizient k der Permeabilität. 3. Spezifischer Koeffizient des elektrischen Widerstands $= e/r_1$ (e = Dicke des Diaphragmas). 4. Koeffizient des Verlustes durch Diffusion. Die tatsächlich stattfindende Diffusion bleibt stets hinter der berechneten zurück, und zwar infolge der Eigenart der das Diaphragma bildenden Kanäle. Es läſst sich mithin (als letzte Konstante) der tatsächlichen Dicke des benutzten Diaphragmas 5. die virtuelle Dicke des den Rechnungen zu Grunde gelegten Diaphragmas substituieren. Bei den Verss. der Vf. war das Verhältnis beider ca. 2. Für jedes Arbeiten mit Diaphragmen ist die Kenntnis aller dieser Konstanten erwünscht.

Aus einer Reihe Vergleichen von KCl- und NaCl-Lagg. geht folgendes hervor: In Bezug auf den elektrischen Widerstand des Diaphragmas ist die Elektrolyse von KCl etwas vorteilhafter. Bei äquivalenten Konzentrationen ist der absolute Verlust an Alkali durch physikalische Diffusion etwas höher bei KOH als NaOH; dagegen ist nach FOERSTER und JORRE der Verlust durch Wanderung der OH'-Ionen bei KOH nicht so groſs. Der Verlust durch endosmotische Niveauerniedrigung ist bei einer KCl-Lag. etwas höher. Die genannten Unterschiede sind aber nicht sehr beträchtlich und gleichen sich in Summa annähernd aus.

Für die technische Elektrolyse mit Diaphragmen ergeben sich folgende Konsequenzen: Das Niveau der Anodenfl. ist immer in gleicher Höhe mit der Kathodenfl. zu erhalten. Die Stromdichte ist ziemlich hoch zu wählen, damit der endosmotische Strom von der Anode zur Kathode den Diffusionsstrom in umgekehrter Richtung einigermaſsen ausgleicht; auch kann man die Permeabilität etwas herabsetzen. Unter diesen günstigen Bedingungen erreicht das Rendement von Alkali den in den früheren Unterss. festgestellten n. Wert. (Journal de Chimie Physique **2**. 79 bis 123. 21/6.) MITTASCH.

P. Lebeau, *Über die Zersetzung von Gemischen aus Calciumcarbonat u. Alkalicarbonat unter der Einwirkung von Hitze u. Vakuum.* Bekanntlich werden die Alkalicarbonate durch Erhitzen im Vakuum völlig in CO_2 u. Oxyd gespalten (C. r. d. l'Acad. des sciences

136. 1256; **137.** 1255; C. **1903.** II. 13; **1904.** I. 1350). Vf. hat nunmehr die Einw. der Alkalicarbonate auf Ca-Oxyd studiert, indem er Gemische von Ca-Carbonat mit mindestens der äquimolekularen Menge von Cäsium-, Rubidium-, Kalium- u. Natriumcarbonat im Vakuum auf Temperaturen bis zu 1250° erhitzte, u. gefunden, daſs die Zers. dieser Gemische nahe bei 1000° eine vollständige ist. Diese Zers. erfolgt jedoch weniger leicht, als die des $CaCO_3$ allein, und die Tension ist zu Beginn der Dissociation bedeutend geringer, als diejenige des $CaCO_3$ bei der gleichen Temperatur. Letztere Beobachtung steht im Einklang mit der Existenz von Ca-Alkalidoppelcarbonaten von verschiedener Zersetzungsspannung. Nach beendigter Zers. bestehen die Rückstände aus reinem CaO in Form durchscheinender, optisch inaktiver Bruchstücke von sehr unregelmäſsigen Rändern. Der so gewonnene Kalk besitzt wie der im elektrischen Ofen dargestellte kristallinische oder geschmolzene Ätzkalk die Eigenschaft, gegen Reagenzien sehr viel beständiger zu sein, als der gewöhnliche Kalk. Er verwandelt sich in W. erst nach einigen Stunden oberflächlich in Hydrat. — Die Gemische von Ca- u. Li-Carbonat zeigten ein abweichendes Verhalten, insofern, als das Reaktionsprod. stets Li_2O enthielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138.** 1496—98. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Lebeau, *Über die Bildung isomorpher Gemische von Kalk und Lithion.* (Vgl. vorst. Ref.). Durch Zusammenschm. eines Gemisches von Lithium- u. Calciumcarbonat im CO_2-Strom erhält man eine klare Schmelze, welche zu einer weiſsen, kristallinischen M. erstarrt. Beim Behandeln mit wenig W. zerfällt dieselbe in mkr., nadelförmige Kristalle, welche von denen des Calcium- u. Lithiumcarbonats völlig verschieden sind. Ein Überschuſs von W. zers. die Kristalle. — Unter der Einw. von Hitze u. Vakuum wird das Doppelcarbonat gespalten. Die Zersetzungsspannung liegt bei ein und derselben Temperatur zwischen der des Lithium- und Calciumcarbonats. Nach beendigter Zers. bleibt ein vollkommen kristallinisches, aus regelmäſsigen Oktaedern bestehendes Prod. zurück, welches ein isomorphes Gemisch von Kalk und Lithion vorstellt, dessen Zus. mit der Temperatur und Erhitzungsdauer wechselt. Diese Kristalle verhalten sich W. gegenüber wie reiner kristallinischer oder geschmolzener Kalk; sie bleiben mehrere Stunden lang durchsichtig und verwandeln sich nur langsam in Hydrat. Die B. dieser gemischten CaO-Li_2O-Kristalle macht für das Li_2O eine kubische Form wahrscheinlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138.** 1602—4. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

Samuel Henry Clifford Briggs, *Ammoniakhaltige Doppelchromate und -molybdate.* In Fortsetzung früherer Unterss. (J. Chem. Soc. London **83.** 391; C. **1903.** I. 380. 1118) wurden Doppelsalze von der Zus. $M^I_2M^{II}(RO_4)_2 \cdot 2NH_3$ dargestellt, wobei M^I NH_4 oder K, M^{II} Cu, Zn, Cd, Co oder Ni und R Cr oder Mo bedeutet. Entsprechende wolframsaure Salze konnten nicht erhalten werden. — Versetzt man eine ammoniakal. Lsg. von Cu-Chromat mit einem groſsen Überschuſs von KOH-haltigem K-Chromat und läſst das Gemisch an der Luft stehen, so kristallisiert *Ammoniakupferkaliumchromat*, $K_2Cu(CrO_4)_2 \cdot 2NH_3$, aus: braune, in verd. NH_3 ll., aber durch W. zersetzbare Platten, die bei 250° etwas NH_3 abgeben und sich bei 280° rasch zers. — Bei Verwendung ungenügender K-Chromatmengen bildet sich an Stelle des Cu-K-Doppelsalzes ein *Ammoniakupferchromat* von der Zus. $CuCrO_4 \cdot 3\,^1/_2 NH_3 \cdot\,^1/_2 H_2O$, grünlich-schwarze Kristalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur NH_3 entwickeln, ll. in verd. NH_3.

Vermischt man eine wss. Lsg. von 50 g NH_4-Molybdat mit einer konz. ammoniakal. Lsg. von 20 g $CuSO_4$ und überläſst das Gemisch einige Tage sich selbst, so scheiden sich blaue Kristalle von *Ammoniakupferammoniummolybdat*, $(NH_4)_2Cu(MoO_4)_2 \cdot 2NH_3$, aus; ist die Lsg. zu verd., oder reicht das NH_4-Molybdat zur B. des Doppel-

salzes nicht aus, so resultiert *Ammoniokupfermolybdat*, $CuMoO_4 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$, dunkelblaue, schon bei gewöhnlicher Temperatur NH_3 abgebende Prismen, l. in verd. NH_3. — In derselben Weise wie das Cu-Doppelsalz ist zu erhalten *Ammoniokadmiummolybdat*, $(NH_4)_2Cd(MoO_4)_2 \cdot 2NH_3$, farblose Kristalle, die bei raschem Erhitzen unter Abgabe von NH_3 und H_2O einen schwarzen Rückstand von der Zus. $2CdMoO_4 + Mo_2O_3$ hinterlassen. — Durch Vermischen einer Lsg. von $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ mit ammoniakal. NH_4-Molybdatlsg. erhält man grüne Kristalle von *Ammonionickelammoniummolybdat*, $(NH_4)_2Ni(MoO_4)_2 \cdot 2NH_3$; durch Eindunsten einer ammoniakal. Lsg. von Co-Sulfat und NH_4-Molybdat im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 *Ammoniokobaltammoniummolybdat*, $(NH_4)_2Co(MoO_4)_2 \cdot 2NH_3$, violette Kristalle, deren wss. Lsg. sich an der Luft rasch oxydiert und karmoinsinrote, in verd. NH_3 l. Nadeln von der Zus. $(NH_4)_2MoO_4 \cdot [Co(NH_3)_5 \cdot H_2O]_2(MoO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ausscheidet.

Beim Eindunsten einer ammoniakal. Lsg. von Cu-Sulfat und NH_4-Wolframat bildet sich die *Verbindung* $CuO \cdot 4WO_3 \cdot 6NH_3 \cdot 8H_2O$, hellblaue Nadeln, fast unl. in verd. NH_3, unl. in W. — Vermischt man eine ammoniakal. Cu-Wolframatlsg. mit einer gleichfalls ammoniakal. Lsg. von NH_4-Wolframat und läfst in dies Gemisch allmählich A. hinein diffundieren, so resultiert *Ammoniokupferwolframat*, $CuWO_4 \cdot 4NH_3$, dunkelblaue Kristalle, die sehr rasch NH_3 abgeben, ll. in verd. NH_3; analog entsteht *Ammoniozinkwolframat*, $ZnWO_4 \cdot 4NH_3 \cdot 3H_2O$, durchsichtige, gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur NH_3 abgebende Tetraeder. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 89. 30/4. [19/4.*]; J. Chem. Soc. London **85**. 672—77. 31/5.) HENLE.

Samuel Henry Clifford Briggs, *Die hexahydratisierten Doppelchromate. Magnesium- und Nickelverbindungen.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1904**. I. 1593; in Zeile 9 dieses Ref. mufs es statt „in welcher M^{II} gleich M^{I} ist" heifsen: „welche dasselbe zweiwertige Metall enthält".) Die folgenden Salze wurden erhalten. $K_2Ni(CrO_4)_2 + 6H_2O$, geblich-grüne Kristalle. — $Rb_2Ni(CrO_4)_2 + 6H_2O$, gelblich-grüne Kristalle, die bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig verwittern. — $Cs_2Ni(CrO_4)_2 + 6H_2O$, Kristalle, die durch k. W. kaum verändert, durch w. W. aber zersetzt werden. — $K_2Mg(CrO_4)_2 + 6H_2O$, citronengelbe Kristalle. — $Rb_2Mg(CrO_4)_2 + 6H_2O$, citronengelbe, bei gewöhnlicher Temperatur beständige Kristalle. — $Cs_2Mg(CrO_4)_2 + 6H_2O$, citronengelbe, sehr beständige Kristalle. (J. Chem. Soc. London **85**. 677—81. 31/5.) HENLE.

E. Berger, *Über ein basisches Ferriphosphit.* Löst man frisch gefälltes Eisensesquioxydhydrat in überschüssiger phosphoriger S., fällt die Lsg. durch W. aus, wäscht den Nd. so lange (4—5 Stunden) mit k. W., bis das Filtrat neutrale Rk. zeigt, so erhält man ein basisches Ferriphosphit, welches nach dem Trocknen, zunächst auf Ton, später im Vakuum über H_2SO_4, ein weifses, hygroskopisches Pulver von der Zus. $Fe_4(HPO_3)_6 \cdot Fe(OH)_3 \cdot 5H_2O$ vorstellt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1500—1. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Oechsner de Coninck, *Einige neue Beobachtungen über die Oxyde des Urans.* (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 360. 363; C. **1904**. I. 1640.) Durch Reduktion von Uranioxyd, Uranylchlorid und Uranylbromid mittels H bei verschiedenen Temperaturen wurden verschiedene Modifikationen des Uranooxyds, UO_2, erhalten. — Löst man *grünes Uranoxyd* in konz. H_2SO_4, verd. mit W. und versetzt mit konz. wss. Methylaminlsg., so erhält man einen braunen, flockigen, in verd. Säuren sll. Nd.; wäscht man denselben mit W. und erhitzt ihn schliefslich mit W. mehrere Stunden, so nimmt er ein verändertes Aussehen an und verwandelt sich allmählich in eine schwere, staubige, in verd. Säuren viel schwerer l. M., die eine polymerisierte Modifikation des ursprünglichen Nd. darstellt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 448—46. 15/6. [16/4.*] Montpellier. Chem. Univ.-Inst.) HENLE.

F. Kohlrausch, *Beobachtungen an Becquerelstrahlen und Wasser.* Das in einem Widerstandsgefäfs aus Jenaer Glas 16 befindliche W. (25 ccm) wird den Strahlen von $^1/_2$ g $RaBr_2$ ausgesetzt; es wird geprüft, ob das Leitvermögen des W. durch die Bestrahlung stärker zunimmt als das von unbestrahltem W. in demselben Gefäfs. Der Zuwachs war bei dem bestrahlten W. durchnittlich ca. $0{,}01 \times 10^{-6}$ pro Tag mehr als bei unbestrahltem. Das würde einem Ionenzuwachs von ca. $^1/_{5000}$ mg entsprechen. Es könnten durch die Bestrahlung im W. Ionen entwickelt worden sein, die Strahlen könnten die Auflösung des Glases beschleunigt haben. Leitet man einen Luftstrom über das Präparat und durch das W., so zeigt dieses kein Ansteigen des W. (Verh. Dtsch. phys. Ges. **5**. 261—62. [8/5.* 1903.] Charlottenburg. Reichsanst.) W. A. Roth-Berlin.

J. Precht, *Die Wärmeabgabe des Radiums.* (cf. Curie und Laborde C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 673; C. **1903** I. 952; s. f. Runge u. Precht, Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1903**. 783; C. **1903**. II. 789.) Vf. mifst die von 34,1 mg Giesel'sches $RaBr_2$ entwickelte Wärmemenge direkt in einem Bunsen'schen Eiskalorimeter u. findet pro Stunde 2,07, 2,11, 2,08 Kal., also pro g $RaBr_2$ 61,1 Kal. 1 g Ra würde bei Annahme des Runge-Precht'schen Atomgewichts pro Stunde 98,8, bei Zugrundelegung der Curie'schen Zahl pro Stunde 113,3 Kal. entwickeln. Da die drei noch verschiedenen Methoden und mit verschiedenen Präparaten gefundenen Zahlen gut übereinstimmen, kommt der Wärmeabgabe des sich selbst überlassenen Ra-Salzes wahrscheinlich die Bedeutung einer physikalischen Konstante zu. (Verh. Dtsch. phys. Ges. **6**. 101—3. 15/2. [20/1.] Hannover. Phys. Inst. Techn. Hochsch.) W. A. Roth-Berlin.

F. Kohlrausch und **F. Henning**, *Leitvermögen der Lösungen von Radiumbromid.* Radiumsalze könnten wegen des besonders hohen Atomgewichts des Ra oder wegen des ionisierenden Einflusses Besonderheiten beim Leitvermögen zeigen. Das ist nicht der Fall. Mit ca. 8 mg $RaBr_2 + 2H_2O$ wird bei 18° das Leitvermögen von Lsgg. bestimmt und das molekulare Leitvermögen unter Benutzung des Atomgewichts 225 berechnet:

$\frac{\text{Grammäquivalente}}{\text{Liter}}$	Λ	Temperaturkoeffizient
0,0490	99,9	0,0221
0,01715	106,6	
0,00842	110,7	
0,001361	117,8	0,0225
0,000712	120,1	
0,000305	121,7	
0,0000875	123,6	

Λ_∞ ist etwa 125, die Beweglichkeit des $^1/_2$Ra 57, ähnlich der des $^1/_2$Ba (56) und Sr und Ca (53). Der Temperaturkoeffizient des Ions Ra in W. bei 18° ist 0,024. Mit dem Runge-Precht'schen Atomgewicht 258 wäre $\Lambda_\infty = 135$ und die Beweglichkeit des Ra 67. Die Verunreinigungen des Präparats können die Zahlen nicht wesentlich entstellt haben. Das Verhalten des $RaBr_2$ mit seinem abnorm hohen Molekulargewicht ist ein neues Beispiel dafür, dafs die Atomgewichte bei dem Verhalten eines Salzes zum W. keine ausschlaggebende Rolle spielen. (Verh. Dtsch. phys. Ges. **6**. 144—46. [4/3.*] Charlottenburg. Reichsanst.) W. A. Roth-Berlin.

Jacob Forssell, *Einwirkung von NH_3 auf Kupfersulfatlösungen.* Vf. teilt mit,

daſs er zwar die experimentellen Arbeiten zu der Abhandlung von LOCKE und FORSSELL über die Einw. von NH_3 auf Kupfersulfatlsgg. (Amer. Chem. J. **31**. 268; C. **1904**. I. 1193) ausgeführt habe, aber an den theoretischen Ausführungen nicht beteiligt sei. (Amer. Chem. J. **31**. 680. Juni.) ALEXANDER.

Henri Moissan u. **M. K. Hoffmann**, *Über ein neues Molybdäncarbid MoC.* Zur Darst. des neuen Carbids erhitzt man in einem mit Deckel versehenen Kohletiegel ein Gemisch von 25 g metallischem Mo, 25 g Al und 0,2 g Petroleumkoks höchstens 3 Minuten lang im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 500 Amp. und 100 Volt. Der Prozeſs spielt sich also bei der Temperatur des Kp. des Al in Ggw. einer beträchtlichen Menge von inzwischen entstandenem Aluminiumcarbid ab. Die erkaltete, pulverisierte M. behandelt man nacheinander mit konz. NaOH, verd. H_2SO_4 und einem Gemisch von 3 Tln. konz. H_2SO_4 und 1 Tl. W., wäscht das Prod. mit konz. HCl u. W., trocknet es bei 100° u. entfernt den beigemengten Graphit durch Sieben und Behandeln mit Bromoform. Graues, aus mkr. Prismen bestehendes Kristallpulver, D^{20}. 8,40, ritzt Quarz, aber nicht Rubin. Gegen H ist das Carbid bei Rotglut indifferent, in Fluor verbrennt es mit blendendem Licht, von Chlor wird es bei Rotglut, von Brom weniger leicht und von Jod nur oberflächlich, von einem Gasgemisch aus HCl u. Br dagegen sehr leicht angegriffen. Beim Erhitzen an der Luft u. im O erfolgt Oxydation zu CO_2 u. MoO_3. W. von gewöhnlicher Temperatur, sowie Wasserdampf von 500—600° sind ohne Wirkung auf das Carbid. Sd. konz. HCl greift das Carbid kaum, konz. HF und konz. sd. H_2SO_4 nur langsam, HNO_3 dagegen bereits in der Kälte sehr lebhaft an. Aluminiumfreies Carbid ist gegen wss. Alkalilaugen völlig beständig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1558—61. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hans und **Astrid Euler**, *Notizen über ammoniakalische Platinverbindungen.* I. Ein von GRIMM 1856 zuerst dargestelltes, von ihm als Doppelsalz von Ammoniumplatinchlorid und Salmiak angesprochenes, ziegelrotes Salz dürfte eine Platinigruppe enthalten, da es mit W. ein ockergelbes, kristallin. Pulver von *Chloroplatinidiamminchlorid* (I.) liefert. — II. Die Vff. erhalten das 1871 von CLEVE dargestellte *Diplatosemidiamminchlorid* direkt aus Platochlorwasserstoffsäure und Ammoniak, während es früher nur aus der betreffenden Base dargestellt wurde. Nach dem

I. $\left[\begin{matrix}Cl_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\!\!>\!Pt<\!\!\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right]Cl\,Cl$ II. $\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\!\!>\!Pt<\!\!\begin{matrix}NH_3\cdot OH\\NH_3\cdot OH\end{matrix}$

Verf. der Vff. entsteht nebenher Platosemidiamminchlorid. — III. Bei der Darst. des neutralen Sulfats der ersten REISETschen Base aus dem zweifach sauren Salz ist der Zusatz von Ammoniak nötig, da sonst ein anderes saures Sulfat $[3Pt(NH_3)_4SO_4, H_2SO_4, H_2O]$ auskristallisiert. Die freie Base hat die Konstitution II., wo NH_3 teils substituierte Base, teils amphoter gebundene Atomgruppe ist. Das Ammoniak kann in mehreren Verbb. in Bezug auf seine Basizität eine passive Rolle spielen und gleich dem W. basisch und nichtbasisch auftreten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2391—95. 25/6. [3/6.] Stockholms Högskola.) W. A. ROTH-Berlin.

Joseph W. Richards, *Über leichte Aluminiumlegierungen.* Durch Cr wird Al stark gehärtet. Empfohlen wird ein Zusatz von 2,3% Cr. Bei 11% Cr wird die Legierung spröde. Ti-Al-Legierungen sind schwer herstellbar u. ohne Verwendung. Legierungen bis zu 5% Mn sind fest und hart. Die Legierung Cu-Ni-Mn-Al ist von den bisher erhaltenen leichten Legierungen die härteste. Sn macht Al weiſser und leichter lötbar. Al-Ag-Legierungen sind härter, fester und weiſser als Al allein. Ni-Al-Legierungen haben bisher keine Verwendung gefunden. Die sog. Nickelaluminiumlegierungen enthalten auch Cu, zusammen 2—5%. Der Einfluſs

von Wo auf Al ist noch nicht genügend erforscht. Al mit geringen Mengen Wo ist für Militärausrüstungen vielfach im Gebrauch. Al mit 2—3% Neusilber ist fest, zäher und leicht bearbeitbar. Legierungen mit Zn sind bei 15% geschmeidig, bis 33% gufsfähig. Bei Herst. der Legierungen ist besonders darauf zu achten, dafs das Al nicht überhitzt wird, niemals über Kirschrot hinaus. (Journ. Franklin Inst. **157**. 394—95. Mai. [3/7. 1903.] Vortrag vor der Amer. Material-Prüfungs-Gesellschaft.)

Woy.

Organische Chemie.

P. Pfeiffer, *Beitrag zur Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, speziell der ungesättigten Systeme.* Die auf Grund der Van't Hoff-Wislicenusschen Theorie gebräuchlichen Konfigurationsformeln für isomere Äthylenkörper, z. B. Fumar- u. Maleïnsäure, lassen folgende Tatsachen erwarten:

1a. Die cis-Form mufs gröfsere Neigung zur Anhydridbildung haben als die Transform.

1b. Entsteht aus einem Ringsystem durch Öffnung desselben eine Äthylendicarbonsäure, so ist als primäres Prod. die maleïnoide Form zu erwarten.

2. Aus Acetylendicarbonsäure mufs durch Anlagerung die cis-Form der Äthylenkörper entstehen.

3a. Substituierte Maleïnsäuren müssen leichter in Acetylendicarbonsäure übergeführt werden können als die isomeren Fumarsäuren.

3b. Bromfumarsaures Silber mufs leichter AgBr und CO_2 abgeben als brommaleïnsaures Silber.

4. Maleïnsäure mufs beim Übergang in substituierte Bernsteinsäuren durch Anlagerung von Cl_2, Br_2 oder 2 OH-Gruppen die nicht spaltbare Mesoform erzeugen, ebenso Monohalogenfumarsäure durch Anlagerung von Halogenwasserstoff; Fumarsäure, resp. Monohalogenmaleïnsäure bei den gleichen Rkk. die spaltbare Form.

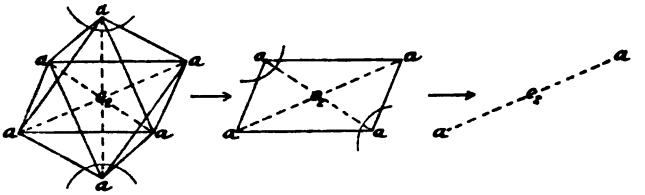
5. Von den nach 4. entstehenden Dihalogenkörpern mufs die Mesoform durch Abspaltung von Halogenwasserstoff eine Halogenfumarsäure geben, die spaltbare Form Halogenmaleïnsäure.

Von diesen Forderungen sind in der Reihe der Fumar- und Maleïnsäure mit dem Experiment im Einklang: 1. und die Eigenschaften der Oxydationsprodd., in Widerspruch damit stehen 2., 3. und 5. und die Anlagerung von Halogen und Halogenwasserstoff, und da Wislicenus auf die Richtigkeit der letzteren Rkk. die Konfigurationsbest zahlreicher stereoisomerer Äthylenkörper gründete, so sind deren Raumformeln unsicher. Michael (J. f. pr. Chem. **46**. 220 u. flg.; **52**. 296 u. flg. und Bruni und Gorni, Atti R. Accad. dei Lincei Roma **8**. I. 461; C. **99**. II. 4) kamen zum Resultate, letztere auf Grund kryoskopischer Messungen, dafs insbesondere in der Monocarbonsäure-(Crotonsäure-)Reihe die Konfigurationsformeln zu vertauschen sind. Vf. sucht nun durch geänderte Anschauungen wieder Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment herbeizuführen.

Theoretische Betrachtungen. Wie bisher bleiben Maleïnsäure, Cis- und Fumarsäure Transform, doch wird die Hypothese über die Natur der Valenz dahin modifiziert, dafs Vf. die Valenz nicht als gerichtete Einzelkraft und eine mehrfache Bindung in Äthylen- und Acetylenkörpern als nicht bestehend annimmt, ferner voraussetzt, dafs beim Aufbau die an das C-System sich anlagernden Elemente, resp. Gruppen, einfach die vorhandenen Lücken ausfüllen, und der Abbau so vor sich geht, dafs die Atomlagerung des gebildeten Lückensystems in der ursprünglichen Verb. schon präformiert erscheint.

In den Körpern $C_2a_6 = a_3C \cdot Ca_3$ wird jedes C-Atom die 4 mit ihm verbun-

denen Gruppen in den Ecken eines Tetraeders um sich gruppieren, so daſs durch die 6 Gruppen eine möglichst symmetrisch-oktaedrische Lagerung entsteht (vergl. auch BISCHOFF, Lehrbuch der Stereochemie). Der Einfachheit halber sind die beiden C-Atome in einem Punkt zusammenfallend gedacht, wonach die bildliche Darst. der bezeichneten Konfigurationen die folgende ist:

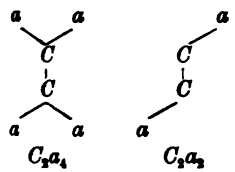


C_2a_6 C_2a_4 C_2a_2

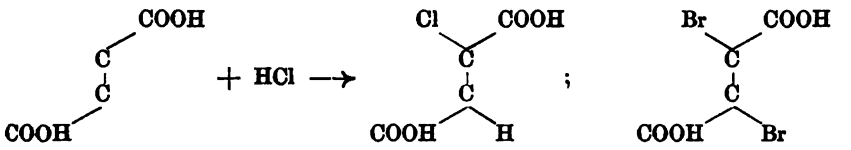
Die ungesättigten Systeme C_2a_4 und C_2a_2 sind Lückensysteme von C_2a_6; C_2a_4 ist aus C_2a_6 durch Wegnahme zweier an gegenüberliegenden Ecken des Oktaeders befindlichen Gruppen entstanden, so daſs die 4 Gruppen a, ähnlich der gewöhnlichen Formulierung, in einer Ebene um den C_2-Komplex gruppiert sind; hier existieren Isomerieerscheinungen, z. B. bei $abC \cdot Cab$ (Cis-Transisomerie). Entfernt man aus dem Konfigurationsschema für C_2a_4 wieder 2 Gruppen a aus gegenüberliegenden Ecken, so entsteht die Konfigurationsformel der Acetylenverbb. C_2a_2. Isomerien sind hier nicht zu erwarten.

Mit den von WERNER (Z. f. anorg. Ch. 3. 268) für die anorganischen Molekülverbindungen aufgestellten Konfigurationen ergaben die Raumformeln der C_2-Körper starke Übereinstimmung; sterisch entsprechen sich C_2a_6 und Pta_6 und C_2a_4 und Pta_4 durchaus; bei Übertragung des Koordinationsbegriffes auf den C_2-Komplex ist diesem wie dem Pt-Atom die räumliche Koordinationszahl 6, die ebene 4 zu erteilen, das einfache C-Atom besitzt die räumliche Co-Zahl 4.

Beziehungen zwischen Äthylen- und Acetylenkörpern. Für die Äthylenkörper ist entsprechend der bisherigen Formulierung plane Lagerung der 4 Gruppen um den C_2-Komplex anzunehmen; die centralen C-Atome liegen jedoch nicht in der durch diese Gruppen gebildeten Ebene, sondern das eine auf der einen, das andere auf der anderen Seite derselben. Die Gestalten der Äthylen- u. Acetylenkörper sind die nebenstehenden, mit den VAN'T HOFF-WISLICENUSschen Konfigurationen nahe übereinstimmenden. Die Acetylenkörper sind Transverbb.; es findet Transanlagerung an dieselben und Transabspaltung aus den Äthylenkörpern statt. Acetylendicarbonsäure gehört konfigurativ zu den Fumarsäuren. Der Aufbau z. B. von Äthylendicarbonsäuren vollzieht sich unter Ausfüllung der vorhandenen Lücken folgendermaſsen:

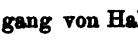


C_2a_4 C_2a_2



es entsteht die fumaroide Form, und die bisher unerklärliche Anlagerung in Trans findet einfache Erklärung. In gleicher Weise erklären sich der leichtere Über-

gang von Halogenfumarsäure in Acetylendicarbonsäure als der von Halogenmaleïnsäure u. die leichtere Abspaltung von AgBr und CO_2 aus brommaleïnsaurem Silber als aus bromfumarsaurem Silber; analog findet Transabspaltung auch bei Pt-Verbb. vom Typus Pta_4 statt, z. B. nebenstehende Verb. spaltet beim Erhitzen NH_3 u. Pyridin in Transstellung ab, und die beiden Cl-Atome treten mit Pt in direkte Bindung.



Beziehungen zwischen Äthylen- und Äthankörpern. Die ebene Konfiguration der Äthylenkörper ergänzt sich durch Anlagerung zur räumlich oktaedrischen der Äthanreihe. An Modellkonfigurationen (s. Original) zeigt Vf. daſs mit dieser Theorie die Erfahrung in Bezug auf Anlagerung von Br an Maleïn- und Fumarsäure und von HBr an Brommaleïn- und Bromfumarsäure, auf Abspaltung von HBr aus den Dibrombernsteinsäuren übereinstimmt, während die Oxydation der Maleïn- und Fumarsäure zu Mesoweinsäure, resp. Traubensäure scheinbar in Widerspruch dazu steht. Bei Annahme eines Oxyds oder Peroxyds als primärem Oxydationsprod., welches erst in 2. Linie in Dioxybernsteinsäure übergeht, wird jedoch ein Ausgleich zwischen Theorie und Experiment erreicht. Vf. hebt noch die Analogie des Übergangs von Äthylen- in Äthankörper mit demjenigen der Platinverbb. der Form Pta_4 in solche der Form Pta_6, die Ähnlichkeit der Rkk. bei organischen u. anorganischen Verbb. in sterischer Hinsicht überhaupt, hervor und verwendet obige Prinzipien zur

Konfigurationsbest. der Äthylenkörper. In Übereinstimmung mit BRUNI und entgegen WISLICENUS' Theorie der Cisanlagerung ergeben sich auf Grund von Transanlagerung u. -spaltung folgende, von den bisherigen verschiedene Formeln:

Transform		Cisform	
Crotonsäure	F. 72°	Isocrotonsäure	F. 15°
α-Chlorcrotonsäure	F. 97°	α-Chlorisocrotonsäure	F. 66°
β-Chlorcrotonsäure	F. 94°	β-Chlorisocrotonsäure	F. 61°
α-Bromcrotonsäure	F. 106°	α-Bromisocrotonsäure	F. 92°
Dibromcrotonsäure	F. 95°	Dibromisocrotonsäure	F. 120°
Butylen	Kp. 1,5°	Butylen	Kp. 2,5°
Brombutylen	Kp. 87—88°	Brombutylen	Kp. 93—94°
Dibrombutylen	Kp. 146°	Dibrombutylen	Kp. 149°
Tiglinsäure	F. 64,5°	Angelikasäure	F. 45,5°
Bromtiglinsäure	F. 100—101°	Bromangelikasäure	F. 94—95°
Stilben	F. 124°	Isostilben	F. $<0°$
Bromstilben	F. 31°	Bromisostilben	F. 19°

Vf. glaubt, daſs Transanlagerung und -abspaltung auch bei N-Isomeren, z. B. Oximen u. Hydrazonen, vorkommen u. sich so die Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung bei den Benzildioximen aufklären lassen werden. (Z. f. physik. Ch. **48**. 40—62. 10/5. 1904. [Oktober 1903.] Zürich. Univ.-Lab.) BLOCH.

Ebenezer Henry Archibald und **Douglas Mc Intosh**, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Additionsverbindungen der Halogenwasserstoffsäuren mit organischen Verbindungen und die höheren Valensen des Sauerstoffs. Asymmetrischer Sauerstoff.* Es wurden Additionsprodd. der Halogenwasserstoffsäuren mit *Aceton*, *Äthyläther* u. *Äthylalkohol* dargestellt, und zwar wurden die folgenden Verbb. erhalten: $(CH_3)_2CO \cdot HJ$, $(CH_3)_2CO \cdot HBr$, $2(CH_3)_2CO \cdot 5HCl$; $(C_2H_5)_2O \cdot HJ$, $(C_2H_5)_2O \cdot HBr$, $(C_2H_5)_2O \cdot 5HCl$; $C_2H_6O \cdot 2HJ$, $C_2H_6O \cdot 2HBr$, $C_2H_6O \cdot 5HCl$. Die Prodd. sind weiſse Verbb., die aus ihren Lagg. in den verflüssigten Halogenwasserstoffsäuren leicht kristallisieren und bei Temperaturen zwischen $-120°$ u. $-9°$ schm.; sie werden dargestellt durch Vermischen der zuvor auf $-80°$ abgekühlten organischen Sub-

stanz mit dem Halogenwasserstoff in flüssigem Zustande, wobei eine erhebliche Wärmeentw. auftritt. — Aus *Anisol* u. HBr wurde eine Verb. erhalten, die wahrscheinlich *Phenylmethyloxoniumbromid*, $\frac{CH_3}{C_6H_5}>O<\frac{H}{Br}$, darstellt, und somit ein asymmetrisches O-Atom enthält. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 139. 11/6. [2/6.*].) HENLE.

William Arthur Bone u. **William Ernest Stockings**, *Die langsame Verbrennung des Äthans.* (J. Chem. Soc. London **85**. 693—727. 31/5. Manchester. OWENS College. — C. **1904**. II. 16.) HENLE.

Erich Müller u. **Richard Loebe**, *Elektrolytische Darstellung von Bromoform.* COUGHLIN (Amer. Chem. J. **27**. 63; C. **1902**. I. 455) hatte bei Anwendung eines Diaphragmas aus Lagg. von KBr und Aceton bei allmählichem Carbonatzusatz 100% Ausbeute an Bromoform erhalten. Die Vff. wollen eine Methode ohne Diaphragmaverwendung ausarbeiten. Ihre Ausbeuten sind geringer. Der zur Reduktion verwendete Prozentsatz der Stromarbeit steigt mit der Versuchsdauer, so daſs Substanzen, die während der Elektrolyse gebildet werden, der Reduktion unterliegen, auch das Aceton selbst. Zusatz von ca. 0,2—0,3% K_2CrO_4 drückt die Reduktion herab. Es werden 500 ccm einer 25%ig. KBr-Lag. + 50 ccm Aceton + 1 g K_2CrO_4 unter Einleitung von CO_2 bei ca. 0,03 Amp. Stromdichte pro qcm zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert. Trübung durch Bromoform tritt erst nach einiger Zeit — sekundär — auf; die Ausbeute ist 60—80%, wenn man nicht auf B. von Brombromoform hinarbeitet; letzteres erreicht man durch einen kräftigen CO_2-Strom. Das Brombromoform wird nach der Elektrolyse durch acetonhaltige Sodalsg. zersetzt. Ausbeute 90%. Der Vorgang ist einfacher und ökonomischer als die Elektrolyse mit Diaphragma. Nach Abzug des O_2-Verlustes durch Entweichen von Gas u. B. von Bromat bleibt noch ein unerklärter Stromverlust, der nur zum Teil der Oxydation des Acetons u. der B. von Bromaceton auf Rechnung gesetzt werden kann. Solche Verluste treten auch bei der Elektrolyse mit Diaphragma auf, wenn man nicht auf Brombromoform hinarbeitet. (Z. f. Elektrochemie **10**. 409—14. 17/6. [19/5.] Dresden. Elektrochem. Lab. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

Heinrich Biltz und **Ernst Küppers**, *Über den thermischen Zerfall der beiden Dichloräthane.* Die Vff. haben zuerst durch DD.-Bestst. diejenige Temperatur ermittelt, bei der die Spaltung von Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid zu HCl und Monochloräthylen einsetzt, und gefunden, daſs bei ca. 300° für beide die Spaltung beginnt und noch langsam genug verläuft, daſs Messungen bequem ausgeführt werden können. Die Spaltung konnte durch Diffusion der Spaltgase in die Luft veranlaſst werden, so daſs man einen umkehrbaren Dissociationsvorgang hatte, wie bei J_2 in höherer Temperatur. Zum Beweis dieser Anschauung konnten Messungen nach DUMAS dienen, die bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck auszuführen waren. Mit geringerem Druck muſste die DD. kleiner werden. Die experimentelle Ausführung bot Schwierigkeiten. Die Wägung der Kölbchen wurde umgangen und das Gewicht des Inhalts analytisch durch Wägung von AgCl bestimmt. Wegen der Apparatur und der Versuchsausführung sei auf das Original verwiesen. DD. des Äthylenchlorids wurde bei 397 mm Quecksilber gefunden zu 3,40, bei 266,3° = 3,52, bei 129,2° = 3,63, bei 71,0° = 3,28. Die beobachtete Nachzers. ist demnach nicht der Verringerung des Partialdruckes zuzuschreiben, da sonst bei den geringen Drucken die Gasdichte hätte viel kleiner ausfallen müssen. Bei 448° und 766,5 mm war die DD. nur 2,17, bei 763,5° = 1,95, bei 752° = 1,80, bei 763,3° = 1,63, schwankte also viel bedeutender und fiel um so höher aus, je schneller gearbeitet wurde. Daraus folgerten die Vff., daſs es sich um eine einseitig

verlaufende Zers. handelte. Ein besonderer Vers. mit angeschmolzenem Barometer bestätigte die Annahme dadurch, daſs sofort eine meſsbare Drucksteigerung im Manometer beim Schlieſsen der Hähne des Meſsrohres zu beobachten war. Der Druck stieg z. B. in 20 Minuten um 160 mm.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit geschah in einem App., der dem VICTOR MEYERschen DD.-App. sehr ähnlich war. Das Dichloräthan wurde hineindestilliert und die Berechnung von K nach der VAN'T HOFFschen Formel vorgenommen. Äthylidenchlorid spaltet sich bei Temperaturen über 400° nach dem Schema der monomolekularen Rkk. (vgl. die Tabellen des Originals). K ist, abgesehen von den Anfangswerten, ausreichend konstant. Es scheint, daſs die Glaswand katalytisch beschleunigend wirkt, durch die Ablagerung von Spaltungsprodd. aber unwirksam gemacht wird. Dieser Einfluſs scheint auch dadurch bestätigt zu werden, daſs die K-Werte verschiedener Versuchsserien stark voneinander abwichen, er wird aber sicher dadurch, daſs in einem App. die Spaltung ganz ausblieb. Die Beobachtungsdauer war in diesem bei 401° 30 u. 120 Minuten, bei 448° 60 Minuten. Äthylenchlorid verhielt sich bei 401° und 120 Minuten in diesem App. gerade so. KONOWALOW war bei Unters. der Spaltung von Amylchlorid auf die gleiche Erscheinung getroffen. Die katalytische Wirkung der Glasoberfläche lieſs sich durch die Vergröſserung derselben nachweisen. Ob die Oberfläche durch Ätzen mit HF rauh gemacht war oder nicht, macht im Resultat wenig aus. Unter 400° (302—340°) zeigen die Verss. mit Äthylidenchlorid keine Konstante der Umsetzungsgeschwindigkeit, sondern die Werte nehmen mit der Zeit stark ab, so daſs man wohl zur Annahme berechtigt ist, daſs ein Gleichgewicht zwischen Äthylidenchlorid und seinen Spaltungsprodd. besteht. Die Spaltungsgeschwindigkeit des Äthylenchlorids wurde bei 302, 340, 401, 448° bestimmt und in Kurventafeln wiedergegeben (s. Original). Eine Konstante nach der VAN'T HOFFschen Formel lieſs sich bei keiner Temperatur beobachten. Bei derselben Temperatur weichen die Geschwindigkeiten ganz erheblich voneinander ab, was wieder auf katalytischen Einfluſs deutet. Diese Wirkung bringt aber weder Glaspulver, noch Platin, noch Wasserdampf hervor. Aus den Kurven, die einen horizontalen Teil haben, folgt, daſs die Spaltung des Äthylenchlorids bei 302° zu einem Gleichgewicht führt, und eine reversible Rk. vorliegt. Es gelang aber nicht, die Verhältnisse quantitativ festzulegen, da das Gleichgewicht erst nach langer und wechselnder Zeit erreicht wird. Bei 401 und 448° verläuft der Spaltungsprozeſs sehr schnell. Aus der langsamen Abnahme der K-Werte in einer Versuchsreihe bei 401° folgt, daſs die Spaltung nach dem Gesetz der einseitigen Umwandlung vor sich geht, indem das Gleichgewicht sehr weit nach der Seite der Spaltungsprodd. verschoben ist. Bei 448° würde man vielleicht Konstanz von K erhalten, wenn Nebenrkk. die Beobachtung nicht trüben würden. Ein Vers., das Gleichgewicht vom Monochloräthylen und HCl her zu erreichen, hat ein endgültiges Resultat noch nicht gezeitigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2398—2423. 25/6. [28/5.] Kiel. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

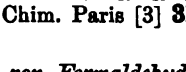
Henri Moissan, *Einwirkung einer Spur Wasser auf die Zersetzung der Alkalihydrüre durch Acetylen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 720—23. 20/6. — C. **1903**. II. 868.) DÜSTERBEHN.

Louis Henry, *Über den Acetolmethyläther.* (Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. I. 1398.) Bei Einw. von Brenztraubensäure auf Brenztraubenalkohol entsteht in schlechter Ausbeute *Brenztraubensäurebrenztraubenester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, F. 152—153°. — *Acetolmethyläther*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, entsteht beim Erhitzen von *Methylpropargyläther*, $CH : C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$, mit H_2O u. $HgBr_2$ und ist eine farblose, am Licht sich allmählich braun färbende Fl., l. in

W. und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Vermischt man *Methylallyläther*, $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$, mit ClOH, so erfolgt heftige Rk., u. es bildet sich *Methoxyglycerinchlorhydrin*, $CH_2OH\cdot CHCl\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$, farblose, in W. ll. Fl. vom Kp_{757}. 172—173°, die durch konz. Alkalilauge verwandelt wird in *Glycidmethyläther*, $O\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$, farblose, angenehm riechende Fl., Kp. 115—118°, l. in W. (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 387—98. 15/6. [16/4.*].) HENLE.

V. Grignard, *Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf ihre Carboxylderivate. Neue Methode zur Synthese der tertiären Alkohole.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. I. 577.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der l. c. angegebenen Rk. verwendet Vf. jetzt $^3/_2$ Mol. R'MgX an Stelle von 1 Mol. — Durch mehrstündiges Kochen des Diäthylisoamylcarbinols mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Na-Acetat entsteht das *Methyl-2-äthyl-5-hepten-5*, $C_{10}H_{20}$, bewegliche, ziemlich stark riechende Fl., Kp_{750}. 157—158°, D^0. 0,7609, $D^4_{11,4}$. 0,7520, $n_D = 1{,}42708$, liefert bei der Einw. von ozonisiertem O Äthanal u. Äthylisoamylketon in geringer Menge. — Gleichzeitig mit dem Phenyldiäthylcarbinol entsteht eine geringe Menge seines Dehydratationsprod., des *Phenyl-1-äthyl-1-propen-1* oder *α-Äthylpropenylbenzols*, $C_6H_5\cdot C(C_2H_5):CH\cdot CH_3$, ziemlich bewegliche Fl. von stark aromatischem Geruch, Kp_{750}. 195—197°. Die B. des *Äthyldiphenylcarbinols*, Kp_{14}. 171—173° (korr.), F. 94—95°, erklärt sich dadurch, daſs bei der Einw. der CO_2 auf C_6H_5MgBr eine gewisse Menge Benzophenon entsteht.

Versucht man, die l. c. beschriebene Methode auf $C_6H_5CH_2COOMgCl$ anzuwenden, und läſst auf diese Verb. $^3/_2$ Mol. Äthylmagnesiumbromid einwirken, so erfolgt Abspaltung von Äthan unter B. der Verb. $C_6H_5CH(MgBr)\cdot COOMgBr$. Läſst man auf diese Verb. von neuem C_2H_5MgBr bei Wasserbadtemperatur einwirken, so erhält man an Stelle des erwarteten Benzyldiäthylcarbinols Toluol, Dibenzyl und Phenylessigsäure. — Die Beobachtung von KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1723; C. **1904**. I. 1515), daſs CH_3MgJ u. C_2H_5MgJ auf Phenylessigester völlig n. reagieren, erklärt Vf. durch die verschiedene Stärke des negativen Charakters der $COOC_2H_5$- u. COOMgBr-Gruppen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 751—57. 20/6. Lyon. Chem. Inst. Lab. f. allg. Chem.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. **G. Blanc**, *Darstellung der gesättigten primären Alkohole mit Hilfe der korrespondierenden Säuren.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1903**. II. 551.) Nachzutragen ist folgendes. *Methylhexylessigsäure*, $C_9H_{18}O_2$, aus Caprylalkohol, farblose Fl., Kp_{17}. 136°, D^4_0. 0,9098. *Methylhexylessigsäureäthylester*, $C_{11}H_{22}O_2$, farblose, fruchtartig riechende Fl., Kp_{18}. 99°, D^4_0. 0,8759. *Methylhexyläthylalkohol* (*2-Methyloktanol-1*), $C_9H_{20}O$, angenehm riechende Fl., Kp_{16}. 98—99°, D^4_0. 0,8418. — *Hexahydrobenzylalkohol*, D^4_0. 0,946. — *Äthyldimethylessigsäureäthylester*, $C_8H_{16}O_2$, farblose Fl. von ziemlich angenehmem, etwas kampferartigem Geruch, Kp. 141—142°, D^4_0. 0,883. *Äthyldimethyläthylalkohol*, $C_6H_{14}O$, farblose Fl. von ziemlich angenehmem, kampferartigem Geruch, Kp. 135°, erstarrt bei —15° noch nicht, D^4_0. 0,844. — *Kampfolalkohol*, $C_{10}H_{20}O$ =  , durch Reduktion des Kampfolsäureäthylesters, weiſse Nadeln, F. 60°, Kp. 213°, Geruch an den des Borneols erinnernd. *Phenylurethan*, $C_{17}H_{25}O_2N$, F. 45°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 748—50. 20/6.) DÜSTERBEHN.

A. Trillat, *Über das normale Vorkommen von Formaldehyd in den Verbrennungsprodukten und im Rauch.* Vf. hat Kohle, Torf, verschiedene Holzarten (Wallnuſs, Eiche, Tanne etc.), Papier, reine Zellulose, Kork, Kautschuk, verschiedene

Gewebe und Tabak im Luftstrom verbrannt und in allen Fällen in den Verbrennungsprodd. dieser Substanzen mit Hilfe der von ihm früher ausgearbeiteten und jetzt noch erheblich verschärften kolorimetrischen Methode (C. r. d. l'Acad. des sciences **127**. 232; C. **98**. II. 585) Formaldehyd in Mengen von $^1/_{100\,000}$ bis $^1/_{10\,000}$ der verbrannten Substanz nachweisen können. Auch beim Verbrennen von KW-stoffen entsteht Formaldehyd, und zwar nimmt dessen Menge mit steigender Komplexität des Moleküls zu. Während z. B. Bzl. nur $^1/_{120\,000}$ seines Gewichts an Formaldehyd lieferte, stieg die Formaldehydmenge beim Toluol auf $^1/_{80\,000}$, beim Xylol auf $^1/_{40\,000}$. Die B. des Formaldehyds wird, wie zu erwarten war, durch die Natur der Wandungen des Heizraumes wesentlich beeinflufst. So erhielt Vf., als er z. B. mit Benzoldämpfen beladene Luft durch zwei gleichgrofse, auf 400° erhitzte Glasröhren leitete, von denen die eine Porzellanscherben, die andere aufserdem Kupferdrehspäne enthielt, aus 12 ccm Bzl. im ersteren Fall nur 0,0007 g, im letzteren Fall aber 0,078 g Formaldehyd. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1613 bis 1615. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

Henry Rondel Le Sueur, *Einwirkung der Hitze auf α-Oxycarbonsäuren. Teil I. α-Oxystearinsäure.* Behandelt man den durch Erhitzen von α-Oxystearinsäure zu gewinnenden *Margarinaldehyd*, $C_{16}H_{33}\cdot CHO$ (Proceedings Chem. Soc. **20**. 14; C. **1904**. I. 638), mit HCN, so resultiert *α-Oxyheptadekylcyanid*, F. 61,5—62,5°; diese Verb. liefert bei partieller Hydrolyse *α-Oxystearinsäureamid*, F. 148—149°, und bei vollständiger Hydrolyse α-Oxystearinsäure. — Die durch Oxydation des Margarinaldehyds mit $KMnO_4$ zu erhaltende *Margarinsäure*, $C_{16}H_{33}\cdot CO_2H$, liefert einen Methylester vom F. 29° und einen Äthylester vom F. 28°; *α-Brommargarinsäure*, Platten aus verd. Essigsäure, schm. bei 52,5°. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 132—33. 11/6. [2/6.*].) HENLE.

Giacomo Ponzio, *Semicarbazone von Isonitrosoketonen und Acyldinitrokohlenwasserstoffen. Semicarbazon des Isonitrosodiäthylketons*, $CH_3C(NOH)C(N_2HCONH_2)C_2H_5$. B. Aus der alkoh. Lsg. von Isonitrosodiäthylketon, $CH_3C(NOH)COC_2H_5$, und der theoretischen Menge von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, gel. in W. Aus A. weifse Prismen, $C_6H_{12}O_2N_4$, F. 219° unter Zers., unl. in Ä., Chlf., Bzl., Aceton, etwas l. in Eg. und sd. W., fast unl. in k., swl. in w. A. *Semicarbazon des Isonitrosomethylpropylketons*, $C_2H_5C(NOH)C(N_2HCONH_2)CH_3$. B. Aus dem Isonitrosomethylpropylketon, $C_2H_5C(NOH)COCH_3$, wie das entsprechende Diäthylketon. Aus A. weifse, lange Nadeln, $C_6H_{12}O_2N_4$, F. 222° unter Zers., fast unl. in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, etwas l. in sd. W. u. Essigsäure. *Semicarbazon* des *Isonitrosoäthylisobutylketons*, $CH_3C(NOH)C(N_2HCONH_2)CH_2CH(CH_3)_2$. B. Aus Isonitrosoäthylisobutylketon, $CH_3C(NOH)COCH_2CH(CH_3)_2$. Aus A. weifse Prismen, $C_8H_{16}O_2N_4$, F. 203° unter Zers., fast unl. in organischen Solvenzien, etwas l. in sd. W. u. Essigsäure. *Semicarbazon* des *Propionyldinitroäthans*, $CH_3C(N_2O_4)C(N_2HCONH_2)C_2H_5$. B. Aus dem fein gepulverten, in wenig wasserfreiem Ä. suspendierten Semicarbazon des Isonitrosodiäthylketons u. der äquimolekularen Menge von N_2O_4. Aus Chlf. unter Tierkohlezusatz weifse Prismen, $C_6H_{11}O_5N_5$, F. 147—148° unter Zers., unl. in PAe., wl. in k. Chlf., l. in k. A., Ä. und Bzl. *Semicarbazon* des *Acetyldinitropropans*, $C_3H_6C(N_2O_4)C(N_2HCONH_2)CH_2$. B. Aus dem Semicarbazon des Isonitrosomethylpropylketons u. N_2O_4. Aus Chlf. weifse Blättchen, $C_6H_{11}O_5N_5$, F. 143—144° unter Zers., unl. in PAe., zl. in Bzl., Chlf., W., l. in A. u. Ä. *Semicarbazon* des *Isovaleryldinitroäthans*, $CH_3C(N_2O_4)C(N_2HCONH_2)CH_2CH(CH_3)_2$. B. Aus dem Semicarbazon des Isonitrosoäthylisobutylketons und N_2O_4. Aus Chlf. weifse Prismen, $C_8H_{15}O_5N_5$, F. 148—149° unter Zers., l. in A., Ä., Bzl., zl. in Chlf., unl. in PAe. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 410—14. 24/6. [Februar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

A. Joannis, *Über einige Cuprosalze.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **125**. 948; **136**. 615; C. **98**. I. 180; **1903**. I. 865.) Analoge Cuprosalze lassen sich durch Auflösen des betreffenden Ammoniumsalzes in fl. NH_3 und Einw. dieser Lsg. auf rotes Kupferoxydul gewinnen: $2ANH_4 + Cu_2O = A_2Cu_2 + 2NH_3 + H_2O$ (A = Säureradikal). W. u. NH_3 können sich mit dem entstehenden Cuprosalz verbinden oder auch nicht. Um sicher zu sein, daſs ein Salz von bestimmter Zus. vorlag, wurden die Kristalle mehrmals mit fl. NH_3 gewaschen u. dadurch von allem nicht fest gebundenem W. befreit. Die Darst. des zunächst studierten Formiats und Benzoats erfolgte in einem aus mehreren, miteinander verbundenen Röhren bestehenden, gläsernen App. — *Ammoniakalisches Cuproformiat*, $(HCOO)_2Cu_2 \cdot 4NH_3 \cdot {}^1/_2H_2O$, blaſsblaues Pulver, welches an feuchter Luft dunkelblau, an trockner Luft braunschwarz wird. — *Ammoniakalisches Cuprobenzoat*, $(C_6H_5COO)_2Cu_2 \cdot 5NH_3$, bläulich weiſses, an der Luft sich sehr leicht veränderndes Kristallpulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1498—1500. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Plancher und **F. Cattadori**, *Über die Oxydation des Pyrrols zu Maleïnimid.* Im Anschluſs an ihre Unterss. über die Oxydation des a. Dimethylpyrrols (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 10; C. **1903**. I. 838) haben Vff. auf 400 ccm BECKMANNsches Gemisch vorsichtig 10 ccm *Pyrrol* einwirken lassen und das Rk.-Gemisch mehrmals mit Ä. ausgeschüttelt. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigester unter Tierkohlezusatz, bezw. durch Fällen der Lsgg. in Essigester oder Bzl. mit PAe. fast weiſse Kristalle des bisher unbekannten *Maleïnimids*,

—NH—

CO·CH : CH·CO, F. 93°, in dünnen, glänzenden Blättchen sublimierend, von beiſsendem Geschmack und reizender Wirkung seiner Dämpfe. Gibt mit ammoniakal. $AgNO_3$ einen kristallinischen Nd., aus sd. W. farblose Blättchen, und mit Bromw. am Licht beim Einengen eine Verb., aus sd. A. weiſse Kristalle, die wie das *Dibrommaleïnimid* bei 226° schm. — Das *Maleïnimid*, das niedere Homologe des früher beschriebenen *Citraconimids*, erscheint als das Chinon in der Pyrrolreihe und soll den Ausgangspunkt zu weiteren Unterss. über die Konstitution verschiedener Pyrrolderivate bilden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 489—92. 1/5. Bologna. Allgem. chem. und agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

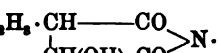
William Küster u. **Karl Haas**, *Beiträge zur Kenntnis des Hämatins.* (*Vorläufige Mitteilung: Über Derivate der Methylpropylmaleïnsäure u. über Hämopyrrol.*) Durch Oxydation des Hämopyrrols, $C_8H_{13}N$, hatte KÜSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2948; C. **1902**. II. 1051) eine Verb. $C_8H_{11}O_2N$ und aus dieser durch Verseifen einen Körper $C_8H_{10}O_3$ gewonnen, die er auf Grund einiger orientierender Verss. als Imid, bezw. Anhydrid der Methylpropylmaleïnsäure glaubte ansprechen zu dürfen. — Wie die folgenden Beobachtungen zeigen, ist diese Annahme jedoch nicht zutreffend. — Die Synthese des *Methylpropylmaleïnsäureanhydrids* (I.) wurde analog

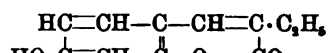
I. $CH_3 \cdot C—CO$ / $C_3H_7 \cdot C—CO$ >O II. $CH_3 \cdot C—CO$ / $C_3H_7 \cdot C—CO$ >NH

wie der Aufbau des Pyrocinchoninsäureanhydrids durch MICHAEL und TISSOT (J. f. pr. Chem. [2] **46**. 300. 312) durchgeführt. Das Anlagerungsprod. von Blausäure an Propylacetessigester wurde verseift und die so gewonnene Methylpropyläpfelsäure durch Dest. in das gesuchte Anhydrid übergeführt. Die Ausbeute an Rohprod., das durch Fraktionieren im Vakuum oder besser über das in h. W. wl. Ba-Salz, $C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$ (Blättchen), der *Methylpropylmaleïnsäure* gereinigt werden konnte, betrug 26% der Theorie. — Das Anhydrid I. ist eine leicht bewegliche, lichtbrechende Fl.; Kp. 241 bis 242° (korr.); D^{15}. 1,098; ll. in Ä., A., Chlf., Bzl.; wl. in h. W. mit saurer Rk.; ll. in Alkalien unter Übergang in die S. — Die Umwandlung in das *Methylpropyl-*

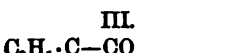
maleïnsäureimid (II.) gelang durch 3-stünd. Erhitzen des Anhydrids mit alkoh. NH_3 auf 130°. Nach Jodoform riechende Kristallbüschel; F. 56—57°; unzers. sublimierbar; ll. in Ä., A., Chlf., Bzl.; wl. in k. W., leichter in verd. NH_3. — Das im wesentlichen nach NENCKI u. ZALESKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 997; C. **1901**. I. 1202) dargestellte *Hämopyrrol* wurde wie früher mit CrO_3 oxydiert. 5 g Hämin lieferten so 0,4 g einer fast schwarzen, jodoformähnlich riechenden M.; aus 5 g derselben konnten nur ganz geringe Mengen bei 63—64° schm. Nadeln erzielt werden, die den charakteristischen Geruch des Imids II. besafsen, mit diesem aber nicht identisch waren. — Die Vff. vermuteten nunmehr, dafs in dem Hämopyrrolderivat vielleicht Xeronsäure- oder *Methylisopropylmaleïnsäureimid* vorliegen könnte. Bisher wurde nur die letztere Möglichkeit — und zwar ebenfalls mit negativem Ergebnis — experimentell geprüft. Das neue Imid wurde als strahlige, bei 44—45° schm. Kristallm. erhalten, die im Geruch dem n-Propylderivat sehr ähnlich war. — Möglicherweise besteht das bisher noch nicht in völlig reinem Zustande bekannte Hämopyrrol aus einem Gemenge von Isomeren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2470—73. 25/6. [16/6.] Chem. Inst. der Tierärztl. Hochschule, Stuttgart, und physiolog.-chem. Inst. der Univ. Tübingen.) STELZNER.

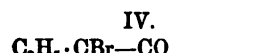
Fr. Fichter u. Max Goldhaber, *Über Äthyläpfelsäure.* Durch Reduktion des *Äthyloxalessigesters*, $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, mit Al-Amalgam in feuchtem Ä. (Verf. von H. WISLICENUS u. KAUFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1325) erhält man den Äthyläpfelsäureester, $C_{10}H_{18}O_5$, als Öl vom Kp_{12}. 133—135°. — Von 10%ig. NaOH wird dieser Ester zur *Äthyläpfelsäure*, $HOOC \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$, verseift. Prismen aus Ä.-PAe.; F. 133—134°; die Salze sind wenig charakteristisch. — Beim Erhitzen mit Anilin bilden sich *Äthylmalanil* (I.; blättrig verwachsene Nädelchen aus W.; F. 142—143°) und in viel kleinerer Menge *Äthylmalanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Nädelchen aus A.; F. 203 bis 204°; unl. in W.). — Erhitzt man äquimol. Mengen Äthyläpfelsäure u. Resorcin

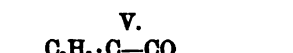
I. 

II. 

mit dem doppelten Gewicht konz. H_2SO_4 bis zum beginnenden Schäumen, so erhält man in stürmischer Rk. *α-Äthylumbeliferon* (II.). Nadeln aus W.; F. 123—124°; die wss., noch stärker die konzentriert-schwefelsauren Lsgg. fluoreszieren hellblau; reduziert h. FEHLINGsche und ammoniakal. Ag-Salzlsgg. — Die Vff. hatten die Äthyläpfelsäure in der Hoffnung dargestellt, aus ihr durch Abspalten von H_2O und CO_2 die *α,β*-Pentensäure zu erhalten; die Dest. führte jedoch nur zu zweibasischen ungesättigten SS. Hauptprod. war hierbei *Methylcitrakonsäure*, die durch Kochen ihrer wss. Lsg. mit Anilin in *Methylcitrakonanil* (III.) übergeführt werden konnte. Verfilzte Nadeln aus verd. Essigsäure; F. 108—109°. — Vereinigt sich mit

III. 

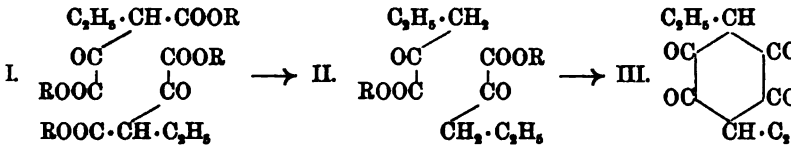
IV. 

V. 

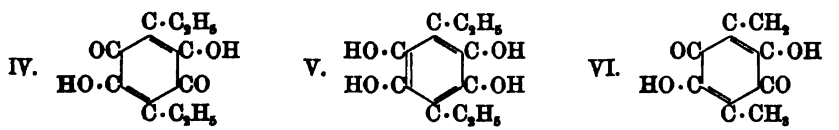
Brom in Chlf. zum *Dibromäthylbernsteinsäureanil* (IV.); Nadeln aus Eg.; F. 164 bis 165°. — Liefert beim Zusammenschm. mit Anilin *Anilidomethylcitrakonsäureanil* (V.); leuchtend gelbe Blättchen aus A.; F. 113—114°; vgl. FICHTER, PREISWERK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1626; C. **1902**. I. 1273. — Neben der Methylcitrakonsäure fanden sich im Destillat kleine Mengen *Methylitakonsäure*, $C_6H_8O_4$ (verzwillingte Prismen; F. 166—167°; vgl. FITTIG, FRÄNKEL, LIEBIGs Ann. **255**. 36) und ganz geringe Quantitäten *Methylmesakonsäure*, $C_6H_8O_4$. — Von letzterer S. (Kriställchen;

F. 194—196°) entsteht etwas mehr (Ausbeute: ca. 7%), wenn man die Äthyläpfelsäure 2 Stdn. mit 60%ig. H_2SO_4 erwärmt. — Den eingangs erwähnten Äthyloxalessigester (W. Wislicenus, Arnold, Liebigs Ann. **246**. 3371) kann man aus Oxalester und Buttersäureester durch Kondensation mit Na oder mit alkoholfreiem Na-Äthylat gewinnen; in letzterem Fall ist die Ausbeute viel besser u. das Prod. reiner, im ersteren bildet sich ein rotes Nebenprod., dessen Konstitution durch die nachstehend referierte Abhandlung aufgeklärt wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2382—84. 25/6. [28/5.] Basel. Univ.-Lab. L.) Stelzner.

Fr. Fichter und **Adolf Willmann**, *Über Synthesen dialkylierter Dioxychinone durch Ringschluß.* Die im voranstehenden Ref. erwähnte, bei der Darst. des Äthyloxalessigesters aus *Oxalester* und *Buttersäureester* als Nebenprod. auftretende, rote Substanz erhält man in relativ reichlichster Menge nach folgendem Verf.: Man läßt zu 5 g fein zerschnittenem, unter 100 ccm absol. Ä. befindlichem Na 14 ccm Oxalester und dann unter zeitweiser Kühlung 25 ccm Buttersäureester langsam zufließen. Nach 8-tägigem Stehen gibt man W. hinzu, hebt die äth. Schicht ab und säuert die braunrote, wss. Lsg. an. Der hierbei mit öligen und harzigen, stark riechenden Stoffen verunreinigt ausfallende, rote Körper wird durch Umlösen aus A. oder Eg. gereinigt. Er erwies sich als *p-Diäthyldioxychinon* (III. oder IV.), das man sich wie folgt entstanden denken kann:



Allerdings gelang es nicht, denselben Ringschluß mit fertigem Äthyloxalessigester (I.) oder *Butyrylameisensäureester* (II.) herbeizuführen. Letzterer Ester, eine bei 179—180° sd., ähnlich wie Brenztraubensäureester riechende Fl., entstand, als Äthyloxalessigester mit verd. H_2SO_4 verseift und die so gewonnene S. mit A. + konz. H_2SO_4 esterifiziert wurde. — Das Diäthyldioxychinon scheidet sich aus A. oder Eg. in Blättchen, aus Bzl. in Nädelchen von gelbroter Farbe ab; unter 15 mm Druck sublimiert es bei 196°, im zugeschmolzenen Röhrchen wird es bei 217—218° fl.; in Alkalien ist es mit violetter Farbe unter B. von Salzen der Enolform IV. l.; das Ca- und Ba-Salz (fast schwarze, glänzende, kristallinische Ndd.) sind weitgehend hydrolysiert. — Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht die *Diacetylverbindung*, $C_6O_2(C_2H_5)_2(O{\cdot}COCH_3)_2$; gelbe Nadeln aus A.; F. 130°; wird schon von Soda leicht verseift. — *Dibenzoylverbindung*, $C_6O_2(C_2H_5)_2(O{\cdot}COC_6H_5)_2$, durch Verschmelzen von IV. mit Benzoesäureanhydrid dargestellt; blaßgelbe Flittern aus Bzl.; F. 201°; wl. in A. — Von Reduktionsmitteln werden die Lsgg. des Diäthyldioxychinons leicht entfärbt; das hierbei entstehende *p-Diäthyltetraoxybenzol* (V.) ist jedoch so leicht

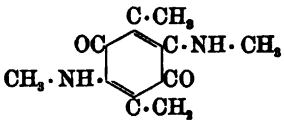


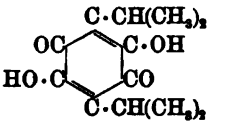
wieder oxydierbar, daß es nur in Form seiner Acylderivate isoliert werden kann. *p-Diäthyltetraacetoxybenzol*, $(C_2H_5)_2C_6(O{\cdot}COCH_3)_4$, entsteht aus dem Dioxychinon IV. durch gleichzeitige Einw. von Zinkstaub, Eg. u. Acetanhydrid; farblose Blättchen aus A.; F. 213°. — Das Diacetat von IV. liefert dagegen mit Zinkstaub + Eg. ein *p-Diäthyltetraoxybenzoldiacetat*, $(C_2H_5)_2C_6(OH)_2(O{\cdot}COCH_3)_2$; Nadeln aus A.; F. 205°;

verseift und oxydiert sich sehr leicht. — Beim Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid werden beide Acetylgruppen dieser Verb. verdrängt, und man erhält *p-Diäthyltetrabenzoyloxybenzol*, $(C_2H_5)_2C_6(O \cdot COC_6H_5)_4$; Kriställchen aus Eg.; F. 275°. — Von NENTZKIS Dioxybenzochinon unterscheidet sich das Diäthylderivat der Vff. charakteristisch durch die Farbe seiner alkal. Lagg. und durch seine Unfähigkeit, mit Hydroxylamin oder o-Diaminen zu reagieren. — Chrom- und Eisenbeizen färbt es dunkeloliv.

Bei der Kondensation von Oxalester mit *Propionsäureester* haben W. WISLICENUS und ARNOLD (vgl. Dissertat. des letzteren, Würzburg 1888, S. 8) ebenfalls in sehr geringer Menge einen roten Körper beobachtet, dessen Zus. sie als $(C_2H_2O)_X$ feststellten. Diese Verb. ist das *p-Dimethyldioxybenzochinon* (*Dioxy-p-xylochinon*, *Dioxyphloron;* VI.), wie die folgende Synthese beweist: Läßt man auf *p-Xylochinon* in A. Methylamin einwirken, so entsteht das *Bis-p-methylaminoxylochinon* (VII.) als graubraunes Kristallpulver, welches, aus Bzl. oder A. umgelöst, bei 227° schm. — Durch Kochen mit 33%iger H_2SO_4 geht dieses Derivat in Dioxyxylochinon über. Braunrote Nadeln aus Eg. oder Bzl., die im geschlossenen Röhrchen bei 245° schm.; l. in Ä.; Lsg. in Alkalien und konz. H_2SO_4 blauviolett; ist ein schwächerer Beizenfarbstoff als das höhere Homologe IV.

Auch bei der Rk. zwischen Oxalester und *Isovaleriansäureester* in Ä. bei Ggw. von Na bildet sich, neben rotbraunen, unangenehm riechenden Ölen, ein Chinonderivat, und zwar das *p-Diisopropyldioxybenzochinon* (VIII.). Dunkelrote, gezackte

VII. 

VIII. 

Blätter aus Eg. oder Bzl., die unter 15 mm Druck bei 165—168° sublimieren und im geschlossenen Röhrchen bei 154° schm.; l. in A., Ä.; Lsg. in konz. H_2SO_4 blauviolett, in Alkalien rotviolett; ist ein noch kräftigerer Beizenfarbstoff als das Äthylderivat IV. und färbt Eisenbeize dunkeloliv mit bräunlicher Nuance, Chrombeize dagegen oliv. — Das Ag-Salz, ein rotbraunes Pulver, reduziert sich beim Erwärmen mit W. unter Spiegelbildung. — Na-Salz, $C_{12}H_{14}O_4Na_2 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Dunkelviolette Nadeln. — Kurzes Erwärmen mit Acetanhydrid + Na-Acetat führt Verb. VIII. in *p-Diisopropyldiacetoxychinon*, $(C_3H_7)_2C_6O_2(O \cdot COCH_3)_2$, über; gelbe Nadeln aus A.; F. 137,5°; ll. in Bzl., Aceton. — Durch Kochen mit Zinkstaub, Eg. und Acetanhydrid entsteht dagegen *p-Diisopropyltetraacetoxybensol*, $(C_3H_7)_2C_6(O \cdot COCH_3)_4$; Blättchen aus A.; F. 245°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2384—90. 25/6. [28/5.] Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

Oswald Silberrad u. Thomas Hill Easterfield, *Studien über Carboxyglutarsäureäthylester. Teil II. Einwirkung von Bromcarboxyglutarsäureäthylester auf Natriumcarboxyglutarsäureäthylester. Bildung von Carboxyglutakonsäureäthylester.* (Vgl. S. 22.) Vermischt man *Bromcarboxyglutarsäureäthylester* mit *Natriumcarboxyglutarsäureäthylester*, so erfolgt Rk. im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CNa(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2C_2H_5)_2 =$$
$$NaBr + C_2H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2,$$

und es resultieren Carboxyglutarsäureester und *α-Carboxy-Δ^{α,β}-glutakonsäureäthylester*, $C_{12}H_{18}O_6$. Letzterer gibt bei der Verseifung eine neue *Carboxyglutakonsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$, die leicht CO_2 abspaltet und in Glutakonsäure, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, übergeht. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 141. 11/6. [2/6.]*.) HENLE.

Thomas Stewart Patterson, *Der Einfluſs von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch aktiver Verbindungen. Teil V. Die optische Aktivität gewisser Tartrate in wässeriger Lösung.* (Vgl. J. Chem. Soc. London **81**. 1097. 1134; C. **1902**. II. 188.) Es wurde die Drehung des *Na-Tartrats*, *K-Tartrats*, *K-Methyltartrats*, *K-Äthyltartrats*, *K-n-Propyltartrats*, *Methyltartrats*, *Äthyltartrats* und *n-Propyltartrats* in wss. Lsg. bei verschiedenen Konzentrationen u. bei Temperaturen zwischen 10 u. 100° untersucht. — In sehr verd. Lsg. verhalten sich K- und Na-Tartrat gleich, sowohl was den Wert der Drehung, wie auch was den Einfluſs der Temperaturänderung betrifft, u. zwar nimmt das Drehvermögen mit steigender Temperatur zu. Wären die Verbb. imstande, in überschmolzenem Zustande zu existieren, so müſste das Drehvermögen der homogenen Substanzen beim Erhitzen von 0° bis auf 100° abnehmen. — Von den drei K-Alkyltartraten zeigt der n-Propylester die höchste und der Methylester die niedrigste Drehung, sowohl in verd. Lsg. wie in homogenem Zustande. Verd. Lsgg. dieser Verbb. zeigen stets eine bestimmte Maximaldrehungstemperatur. — Die Drehung der drei Alkyltartrate nimmt beim Auflösen in W. zu, und in verd. Lsg. nimmt die Drehung beim Erhitzen rasch ab; ein Verhalten, welches dem der homogenen Ester direkt entgegengesetzt ist. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 142—43. 11/6. [2/6.*].) HENLE.

René Locquin, *Über die Darstellung der α-monosubstituierten Acetessigester.* Für die Darst. dieser Ester aus Halogenalkyl und Natriumacetessigester in Ggw. von A. empfiehlt Vf. zwecks Erzielung guter Ausbeuten die Einhaltung folgender Bedingungen: 1. Verwendung von absolutem A. zur Darst. des Natriumalkoholats. — 2. Verwendung des mit dem Acetessigester korrespondierenden Alkoholats, also Acetessigsäureäthylester und Natriumäthylat, Acetessigsäuremethylester und Natriummethylat. — 3. Das Natriumalkoholat ist in kleinen Portionen unter Vermeidung einer starken Temperatursteigerung in den Acetessigester einzutragen u. nicht umgekehrt. — 4. Vor dem Zusatz des Halogenalkyls soll die M., vor Feuchtigkeit geschützt, einige Stunden sich selbst überlassen bleiben. Ein geringer Überschuſs (höchstens $^1/_{20}$ Mol.) an Acetessigester ist von Vorteil. — 5. Als Halogenalkyl sind die Jodalkyle zu verwenden. — 6. Nach Zusatz des Jodalkyls ist die M. 6—7 Stdn. lang im Autoklaven im Salzbade auf etwa 105° zu erhitzen. — 7. Der überschüss. A. ist direkt aus dem Salzbade unter Verhütung des Zutritts von Feuchtigkeit abzudestillieren, der Rückstand sodann in W. aufzunehmen, der Ester auszuäthern u. die äth. Lsg. mit Soda und Hyposulfit zu waschen. — 8. Die Rektifikation des Esters hat unter möglichst geringem Druck stattzufinden.

Bei Einhaltung dieser Versuchsbedingungen erhält man mit den primären Jodalkylen eine Ausbeute von 75—85%, mit den sekundären eine solche von 50—55%. — *Synth.-Isoamylacetessigsäureäthylester*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$, bewegliche Fl., Kp_{12}. 114—115°, D^4_0. 0,957. — *Sek.-Oktylacetessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{26}O_3 = C_6H_{13} \cdot CH(CH_3) \cdot CH(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$, farblose, etwas zähflüssige Fl., Kp_{17}. 152°, D^4_0. 0,944. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 757—60. 20/6.) DÜSTERB.

K. Andrlík, *Gewinnung von Betain aus den Abfalllaugen von der Melassecentrifugierung mittels Strontian.* Als das geeignetste Verf. hat sich folgendes erwiesen: Man kocht 1 kg Lauge, bis die Temperatur auf 144° steigt, setzt unter Rühren sirupförmige Phosphorsäure (S. von D. 1,3 auf die Hälfte eingekocht) in einer Menge zu, daſs der Alkalität der Asche gemäſs das Salz KH_2PO_4 entsteht, wärmt nach beendetem Schäumen unter Umrühren mäſsig an und läſst erkalten. Die abgesaugten Phosphatkristalle wäscht man mit k. W. nach, dickt das Filtrat bis zum Kp. 152—153° ein, kühlt auf 80° ab und setzt unter Rühren 1,5 l 96%ig. A. zu. Aus der alkoh. Lsg. (die nach dem Erkalten abgetrennte sirupöse Ausscheidung

dient zur Darst. von Aminsäuren) fällt man das Betain bei 80° durch sirupförmige P_2O_5 aus, von der etwa 110 g auf 1 kg Abfalllauge anzuwenden sind. Nach dem Erkalten filtriert man das Betainphosphat ab und wäscht mit 96%ig. sodann mit 80%ig. A. und zerlegt das Salz durch Kalkmilch, worauf das *Betain* durch Umkristallisieren weiter zu reinigen ist. Aus 1 kg Lauge wurden 68 g reines und 22 g noch etwas verunreinigtes Betain gewonnen. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **28**. 404—6. 15/6. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

Z. Gatin-Gruzewska, *Das Molekulargewicht des Glykogens.* Die Verss. zur Best. des Mol.-Gew. von Glykogen mit Hilfe der kryoskopischen Methode ergaben ein negatives Resultat, da eine Erniedrigung des Gefrierpunktes nicht zu konstatieren war. (PFLÜGERs Arch. **103**. 282—86. 23/6.; C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1631—34. 20/6. Göttingen. Physik.-chem. Lab.) KRÜGER.

Z. Gatin-Gruzewska, *Wanderung des Glykogens unter dem Einfluß des elektrischen Stromes.* Unter dem Einflusse des elektrischen Stromes wandert das Glykogen, wie andere organische und anorganische Kolloide zur Anode. (PFLÜGERs Arch. **103**. 287—88. 23/6. Göttingen. Physik.-chem. Lab.) KRÜGER.

Charles Frederick Cross u. **Edward John Bevan**, *Hydrocellulose.* (J. Chem. Soc. London **85**. 691—93. 31/5. — C. **1904**. I. 1557.) HENLE.

James Codrington Crocker u. **Frank Harold Lowe**, *Pikrylderivate von Urethanen und Thiourethanen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1904**. I. 1557; vgl. auch CROCKER, J. Chem. Soc. London **81**. 436; C. **1902**. I. 861. 989.) Die Darst. von *Pikrylpikriminothiokohlensäureisopropyläther*, $C_{16}H_{11}O_{12}N_7S$ = $C_6H_2 \cdot (NO_2)_3 \cdot N : C(OC_3H_7) \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, geschah durch Vermischen einer Lsg. von 5 g Pikrylchlorid in Isopropylalkohol mit einer Lsg. von 1,6 g NH_4-Thiocyanat in Isopropylalkohol; durch Umkristallisieren aus A. + Essigsäure erhält man die Substanz in hellgelben Platten vom F. 147°, ll. in Bzl., zwl. in A., Ä., unl. in W. — *Pikrylpikriminothiokohlensäureamyläther*, $C_{18}H_{15}O_{12}N_7S$ = $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N : C(OC_5H_{11}) \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, wurde bereitet durch Kochen von Pikrylchlorid mit Pb-Thiocyanat, Amylalkohol und Bzl.; er kristallisiert aus Essigsäure + A. in hellgelben Platten vom F. 138,5° u. ist ll. in Bzl., zwl. in A., Ä., unl. in W. — Ein Pikrylpikriminothiokohlensäuretertiärbutyläther konnte nicht erhalten werden; beim Kochen von Pikrylchlorid mit NH_4-Thiocyanat u. Tertiärbutylalkohol resultierte lediglich Pikrylsulfid (F. 226°) und *Pikrylthiocyanat*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot SCN$, mkr. Nadeln aus Benzylalkohol, die bei ca. 285° dunkel werden, ll. in Benzylalkohol und Aceton, unl. in W., A., Ä.

Pikrylmethylurethan, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CO_2CH_3$, wird gebildet, wenn Pikrylchlorid mit K-Cyanat und CH_3OH gekocht wird; es bildet fast farblose Nadeln (aus A. + Essigsäure) vom F. 192°, und ist identisch mit der von VAN ROMBURGH (Rec. trav. chim. Pays-Bas **10**. 138; C. **92**. I. 292) beschriebenen Verb. — Das gleichfalls schon von VAN ROMBURGH dargestellte *Pikryläthylurethan*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Nadeln aus verd. alkoh. Lsg. oder Platten aus konz. alkoh. Lsg., F. 147°, ist durch Kochen von Pikrylchlorid mit K-Cyanat und Äthylalkohol zu gewinnen; daneben entsteht *Pikrylpikriminokohlensäureäthyläther*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot N : C(OC_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, fast farblose Kristalle aus Eg., F. 222°, ll. in Bzl., Eg., unl. in A., Ä., W. — *Pikryl-n-propylurethan*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CO_2C_3H_7$, durch Kochen von Pikrylchlorid mit K-Cyanat, n-Propylalkohol und Bzl. zu erhalten, bildet fast farblose Nadeln (aus Eg. + A.) vom F. 139° und ist ll. in A., wl. in W.; *Pikrylisopropylurethan*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CO_2C_3H_7$, welches durch Kochen von Pikrylchlorid mit

K-Cyanat und Isopropylalkohol gewonnen wird, kristallisiert aus A. + Essigsäure in weifsen Nadeln vom F. 177,5° und ist ll. in Bzl., sl. in A., Ä., wl. in h. W. — *Pikrylisobutylurethan*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CO_2C_4H_9$, fast farblose Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 134°, entsteht beim Kochen von Pikrylchlorid mit K-Cyanat, Isobutylalkohol u. Bzl. und ist ll. in A., sl. in h. W.; *Pikrylamylurethan*, $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CO_2C_5H_{11}$, gelbliche, nadelförmige Kristalle aus A., F. 131°, resultiert beim Kochen von Pikrylchlorid mit K-Cyanat u. Amylalkohol und ist ll. in A., Ä., sl. in h. W. — Durch Kochen von Pikrylchlorid mit K-Cyanat und Tertiärbutylalkohol wurde lediglich Pikramid erhalten. (J. Chem. Soc. London **85**. 646—54. 31/5. London SW. Chelsea. South-Western Polytechnic.) HENLE.

M. Busch, E. Opfermann u. **H. Walther**, *Über die Anlagerung von Alkylisocyanaten und Senfölen an primäre Hydrazine.* Vff. haben bereits früher (vgl. BUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 973; C. **1902**. I. 880) das von MARCKWALD und SEDLACZEK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2920; C. **97**. I. 238) aus Methylhydrazin und Phenylsenföl erhaltene Semicarbazid als 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid erkannt und bringen in folgendem die experimentelle Begründung dieser Anschauung. Sie haben fernerhin konstatiert, dafs Methyl- wie Benzylhydrazin *Senföle* ausschliefslich am *α*-Stickstoff aufnehmen; die resultierenden 2,4-Verbb. lassen sich nicht in 1,4-Derivate umlagern. Diese Gesetzmäfsigkeit trifft ebenso für die Anlagerung von *Alkylisocyanaten* zu; auch diese bilden 2-Alphyl-4-alkylsemicarbazide, Alph·N(CO·NH·R)·NH_2. *Benzhydrazid* endlich lagert Phenylisocyanat wie Phenylsenföl nur am *β*-Stickstoff an. Hieraus ergibt sich die Regel, dafs für Senföle entgegen der geltenden Annahme das alkylierte N-Atom des Hydrazins den Angriffspunkt bildet. Zur Unterscheidung der Isomeren kann entweder nach MARCKWALD die Phosgenrk. dienen — B. der alkalilöslichen *Thiourasole* bei den 2,4-Verbb., der alkaliunl. *Thiodiasole* bei den Isomeren — oder das Verhalten gegen Benzaldehyd, mit dem sich 2,4-Derivate meist direkt, immer aber beim Erwärmen im Wasserbade unter H_2O-Abspaltung vereinigen, während die Isomeren unter diesen Bedingungen keine Kondensation eingehen.

Experimentelles. Vff. erhielten durch Erwärmen von Methylhydrazin und Methylsenföl in alkoh. Lsg. das bereits von MARCKWALD u. SEDLACZEK (l. c.) beschriebene *2,4-Dimethylthiosemicarbazid*, $CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH_2$ (farblose Blätter, F. 137—138°), das auf Zusatz von m-Nitrobenzaldehyd selbst in verd. Lsgg. *m-Nitrobenzaldehyddimethylthiosemicarbazon*, $CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot N \cdot CH^1 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^3$, liefert; gelbe Nädelchen, F. 227—228°; wl. in den üblichen Solvensien. — Methylhydrazin und Allylsenföl vereinigen sich in erwärmter, alkoh. Lsg. zum *2-Methyl-4-allylthiosemicarbazid*, $CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_3H_5) \cdot NH_2$; wasserhelle Platten (aus Ä.-Gasolin), F. 57°; sll. in A., l. in Ä. und Bzl., weniger in Gasolin. Diese, sowie die obige 1,4-Verb. konnten trotz längeren Erhitzens nicht isomerisiert werden. Mit m-Nitrobenzaldehyd erfolgt Kondensation zu *m-Nitrobenzaldehydmethylallylthiosemicarbazon*, $C_{12}H_{14}O_2N_4S$; gelbe Nadeln (aus A.), F. 132°; ll. in Bzl. und A., weniger in Ä. — Versetzt man eine konz. wss. Lsg. von Methylhydrazinsulfat mit Pottache, fällt das gebildete K_2SO_4 durch absol. A. u. fügt die äquimolekulare Menge Phenylsenföl hinzu, so erhält man das bereits von v. BRÜNING (LIEBIGs Ann. **253**. 11; C. **89**. II. 591) und späterhin von MARCKWALD u. SEDLACZEK (l. c.) dargestellte *2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $CH_3 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. Erwärmt man diese Substanz mit Benzaldehyd gelinde im Wasserbade, so erfolgt Kondensation zu *Benzaldehydmethylphenylthiosemicarbazid*, $C_{15}H_{15}N_3S$; glänzende Nadeln (aus A.), F. 132°; zll. in w. A., l. in Ä. und Bzl., kaum in Gasolin; wird beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 in seine Komponenten gespalten. — Wird Methylphenylthiosemicarbazid mit der für 1 Mol. berechneten Menge 10% alkoh. KOH übergossen und allmählich

Methyljodid in geringem Überschuſs hinzugegeben, so erhält man auf Zusatz von H_2O den *Methyläther* (I.). Dieser gibt in alkal. Lsg. mit Benzolsulfochlorid ein *Sulfon* (II.) (weiſse, nadelförmige Kristalle, F. 93—94°), u. addiert leicht CS_2 unter B. der betreffenden *Dithiocarbazinsäure* (III.), bezw. deren Salz; weiſses Kristall-

I. $C_6H_5 \cdot N : C(SCH_3) \cdot N \cdot NH_2$ II. $C_6H_5 \cdot N : C(SCH_3) \cdot N \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ III. $C_6H_5 \cdot N : C(SCH_3) \cdot N \cdot NH \cdot CS \cdot SH$

pulver, F. 163°. — Übergieſst man obigen Methyläther mit Benzaldehyd, so erfolgt sofortige Rk. unter Austritt von H_2O und Methylmerkaptan und B. des weiter unten beschriebenen Benzaldehydmethylphenylsemicarbazids, $C_{15}H_{15}ON_3$ (F. 108°). Nebenbei konnte noch in sehr geringer Menge ein S-haltiger Körper in gelblichen Kristallen vom F. 69° isoliert werden (wahrscheinlich das normale Kondensationsprodukt des Methyläthers).

Aus Methylhydrazin und Äthylisocyanat in äther. Lsg. wird durch alkoh. HCl das Chlorhydrat des *2-Methyl-4-äthylsemicarbazids*, $CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$, gewonnen; weiſse Nadeln (aus absol. A.), F. 154—155°; reduziert FEHLINGsche Lsg. erst in der Wärme. Fügt man zur wss. Lsg. dieser Verb. unter Zusatz von Na-Acetat m-Nitrobenzaldehyd hinzu, so wird *m-Nitrobenzaldehydmethyläthylsemicarbazon*, $C_{11}H_{14}O_3N_4$, abgeschieden; gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 142—143°; ll. in A. u. sd. Bzl., wl. in Ä. — Versetzt man Methylhydrazin in äther. Lsg. mit *Phenylisocyanat*, so resultiert *2-Methyl-4-phenylsemicarbazid*, $CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$, wasserhelle Kristalle, F. 93—94°; ll. in A. und w. Bzl., wl. in Ä., swl. in Gasolin. Nebenbei lieſs sich noch eine andere Verb. isolieren (Nadeln aus A., F. 204°), die wahrscheinlich den *Diharnstoff*, $CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, vorstellt. Methylphenylsemicarbazid vereinigt sich sofort mit Benzaldehyd unter Austritt von H_2O zu *Benzaldehydmethylphenylsemicarbazon*, $CH_3 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ (verfilzte Nadeln aus verd. A., F. 108°; ll. in A., Ä. und Bzl., weniger in Gasolin), das bereits oben erwähnt wurde.

Die aus salzsaurem Benzylhydrazin und Kaliumcyanat entstehende und von CURTIUS (J. f. pr. Chem. [2] **62**. 97; C. **1900**. II. 668) als *1-Benzylsemicarbazid* bezeichnete Verb. ist *2-Benzylsemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH_2) \cdot NH_2$; flache Nadeln (aus 20%ig. A.), F. 127—128°; stark basisch, löst sich in verd. HCl u. Essigsäure und kondensiert sich mit Benzaldehyd zu *Benzaldehydbenzylsemicarbazon*, $C_{15}H_{15}ON_3$; silberglänzende Blättchen (aus verd. A.), F. 153—154°; ll. in A. und Bzl., zl. in Ä. — Benzylhydrazin und Äthylisocyanat lieferten in äth. Lsg. ein dickfl., farbloses Öl, das sich als *2-Benzyl-4-äthylsemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$, erwies. Gleichzeitig wurde noch eine aus Bzl. in Prismen kristallisierende Verb. vom F. 146° isoliert, die wahrscheinlich der *Diharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, ist. Mit m-Nitrobenzaldehyd vereinigt sich Benzyläthylsemicarbazid zum *m-Nitrobenzaldehydbenzyläthylsemicarbazon*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_2H_5) \cdot N : CH^1 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^3$; hellgelbe Plättchen (aus A.), F. 106°; sll. in Bzl., ll. in Ä. u. A. — Fügt man zur äth. Lsg. des Benzylhydrazins Phenylisocyanat, so fällt unter lebhafter Erwärmung der Fl. sofort der *Diharnstoff*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, der durch Anlagerung von 2 Mol. Phenylisocyanat an das Hydrazin entstanden ist; zu Warzen vereinigte Nadeln (aus A.), F. 222°; sll. in Chlf., zll. in w. A., wl. in Ä. und kaum in Lg. — Aus dem äth. Filtrat kristallisiert als Hauptprod. *2-Benzyl-4-phenylsemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$; farblose, spieſsige Kristalle (aus A.). F. 109—110°; ll. in w. A. u. Bzl., zwl. in Ä., hat basische Eigenschaften; FEHLINGsche Lsg. wird erst in der Wärme reduziert im Gegensatz zu den 1,4-Dialkylsemicarbaziden, die bereits bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert werden. Die Verb. vereinigt sich mit Benz-

aldehyd zu *Benzaldehydbenzylphenylsemicarbazon*, $C_{21}H_{19}ON_3$; farblose Nadeln (aus A.), F. 152°; ll. in A. und Bzl., schwerer in Äther.

Benzylhydrazin und Methylsenföl treten unter lebhafter Erwärmung zum *2-Benzyl-4-methylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH_2$, zusammen; wasserhelle Platten (aus verd. A.), rhomboederähnliche Kristalle (aus Bzl.), F. 129°; ll. in A., w. Bzl. und Chlf., wl. in Äther, kaum in Gasolin. Eine Isomerisation dieses Semicarbazids zur 1,4-Verb. gelang nicht. Mit Benzaldehyd tritt Kondensation ein zum *Benzaldehydmethylbenzylthiosemicarbazon*, $C_{18}H_{17}N_3S$; weifse Nädelchen (aus A.), F. 147°, ll. in den gebräuchlichen Solvenzien. — Analog wie beim Methylsenföl verläuft die Anlagerung von Allylsenföl an Benzylhydrazin; es resultiert *2-Benzyl-4-allylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_3H_5) \cdot NH_2$; glasglänzende Prismen, F. 61°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Gasolin. — Chlorhydrat, Nädelchen, F. 119°. Das durch Kondensation mit Benzaldehyd entstehende *Benzaldehydbenzylallylthiosemicarbazid*, $C_7H_7 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_3H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, scheidet sich aus Ä.-Gasolin in weifsen Kriställchen ab; F. 106—107°, sll. in Chlf., zll. in A., Ä. und Bzl. — Aus Benzylhydrazin und Phenylsenföl bildet sich entgegen der CURTIUSschen Annahme (l. c.) *2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CS \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$ (silberglänzende Blättchen, F. 123°), das, mit Benzaldehyd im Wasserbade erwärmt, *Benzaldehydbenzylphenylthiosemicarbazon*, $C_{21}H_{19}N_3S$, liefert; farblose Säulen (aus A.), F. 132°, zl. in w. A. und Bzl., kaum l. in Äther.

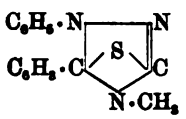
Der *Methyläther* (IV.), gewonnen durch Behandeln der alkoh.-alkal. Lsg. des Benzylphenylthiosemicarbazids mit Methyljodid, stellt ein gelbbraunes Öl dar, das sich durch sein Verhalten gegen Benzolsulfochlorid als primäres Amin charakterisiert. Das aus der alkal. Lsg. beim Ansäuern ausfallende *Sulfon* (V.) kristallisiert aus A. in farblosen Prismen vom F. 126°. Mit Benzaldehyd kondensiert sich der

IV.	V.	VI.
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot NH_2$	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$	$C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$
$C_6H_5 \cdot N : C \cdot SCH_3$	$C_6H_5 \cdot N : C \cdot SCH_3$	$CH_3 \cdot N : C \cdot SCH_3$

Methyläther unter lebhafter Erwärmung zur entsprechenden *Bensalverb.* $C_{22}H_{21}N_3S$; schwefelgelbe Nadeln (aus A.), F. 104°; ll. in Bzl. und Ä., zl. in A. — 2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid läfst sich als einziges aus dieser Gruppe durch ½stünd. Erhitzen auf 130° in sein Isomeres, das *1-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$, umlagern; farblose Nadeln, F. 155°. Durch Einw. von Methyljodid auf diese neue Verbindung in alkal.-alkoh. Lsg. entsteht der ölige *Methyläther*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C(SCH_3) : N \cdot C_6H_5$, der durch HgO bereits in der Kälte zu dem entsprechenden Azokörper oxydiert wird. — Das aus Phenylsenföl und Benzhydrazid gewonnene und bereits von MARCKWALD u. BOTT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2914; C. **97**. I. 287) untersuchte *1-Benzoyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ [wasserhelle Nadeln (aus A.), F. 166—167°; nach MARCKWALD u. BOTT 162°], ist indifferent gegen Benzaldehyd und liefs sich nicht in die isomere 2,4-Verb. verwandeln. — Behandelt man in Bzl. suspendiertes Benzhydrazid mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat mittels der Schüttelmaschine, so resultiert *1-Benzoyl-4-phenylsemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; wasserhelle Blätter (aus A.), F. 210°; ll. in h. Eg., zwl. in A., fast unl. in Ä. und Bzl. — Benzaldehyd gibt kein Kondensationsprodukt; weder $FeCl_3$ noch FEHLINGsche Lsg. oxydieren den Körper, was mehr für eine tautomere Form zu sprechen scheint.

Vff. führen zum Schluſs noch einige Verss. über Semicarbazidabkömmlinge des Phenylhydrazins an. Das schon von BUSCH und HOLZMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 320; C. **1901**. I. 618) beschriebene *2,4-Diphenylthiosemicarbazid* bildet ein

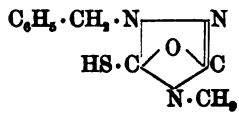
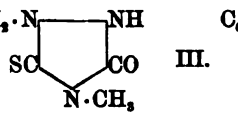
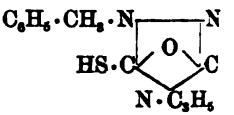
Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}N_6SCl$, wasserhelle Kristalle, F. 157°; durch W. wird es zers. — Das von DIXON (J. Chem. Soc. London **57**. 261) aus Phenylhydrazin u. Methylsenföl erhaltene und irrtümlicherweise als 1,4-Verb. bezeichnete *2-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH_2$ (F. 91°) (vgl. auch MARCKWALD, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 3007; C. **92**. II. 911) liefert mit alkoh. HCl ein Chlorhydrat (farbloses Kristallpulver, F. 177°) u. mit Benzaldehyd das *Semicarbazon*, $C_{15}H_{15}N_3S$; farblose Nadeln, F. 151—152°. — Der *Methyläther*, $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot C(SCH_3) : N \cdot CH_3$ (rötliches Öl) reagiert sehr leicht mit Benzaldehyd unter Abspaltung von Merkaptan, verhält sich also analog dem Methyläther des 2-Methyl-4-phenylthiosemicarbazids (siehe oben). Als Hauptprod. bildet sich hierbei aber die normale *Benzylidenverb.*, $C_{16}H_{17}N_3S$ (VI.); farblose Kristalle (aus A.-Ä.), F. 136—137°. Das nach dem Vorgange MARCKWALDS durch Erhitzen des Isomeren auf 130° erhaltene *1-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$, bildet rötliche Nadeln vom F. 170° (nach MARCKWALD 163—164°). Dieses Derivat vereinigt sich analog dem



1,4-Diphenylthiosemicarbazid (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 332; C. **1901**. I. 618) bei höherer Temperatur (170°) mit Benzaldehyd unter Austritt von je 1 Mol. H_2O u. H zum *Endothiodiphenylmethyltriazol* (s. nebenstehende Formel); bernsteingelbe, an der Luft verwitternde Platten (aus Chlf.-A.), F. 242—243°; swl. in A. und Bzl., etwas leichter in Chlf. Diese Verb. erhält man auch aus Diphenyljodthiobiazolinthiomethan (J. f. pr. Chem. [2] **67**. 222; C. **1903**. I. 1261) bei Einw. von Methylamin (vgl. Original). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2318—33. 11/6. [2/6.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

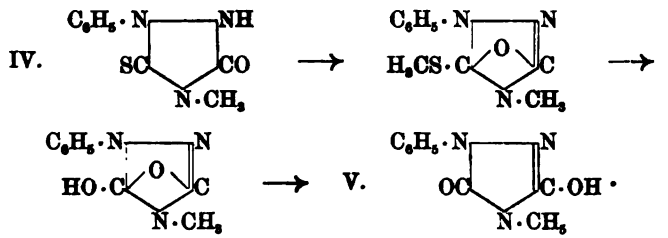
M. Busch und **Erich Opfermann**, *Über Umlagerungen in der Urazolreihe.* II. Im Anschluſs an eine frühere Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 973; C. **1902**. I. 880) und an das Studium der isomeren Thiosemicarbazide (vergl. vorstehendes Ref.) haben Vff. die desmotropen Formen einer Reihe von Triazolabkömmlingen isoliert. *Desmotropie* scheint nur bei solchen Triazolen aufzutreten, die Alphylhydrazinen entstammen, d. h. in 1-Stellung einen aliphatischen Rest tragen, während bei Arylderivaten, die von MARCKWALD und seinen Schülern (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1084; C. **99**. I. 1190) in groſser Anzahl dargestellt und als „*Imidobiazolone*" beschrieben worden sind, *Tautomerie* obwaltet.

Löst man 2-Benzyl-4-methylthiosemicarbazid (s. vorstehendes Ref.) in sd. Bzl., trägt die noch warme Lsg. in überschüss. Phosgen ein, digeriert die Fl. einige Zeit auf nicht sd. Wasserbade und befreit den erhaltenen Nd. von dem beigemengten Salz des Semicarbazids mittels verd. NaOH, so fällt aus dem gekühlten, alkal. Filtrat auf Zusatz von verd. HCl, das am besten aus seiner ammoniakal. Lsg. zu reinigende *1-Benzyl-4-methyl-5-thiolendoxytriazol* (I.); weiſse Nädelchen, F. 117°, erstarrt dann sofort und schm. wieder bei 157°; zll. in k. A., wl. in Bzl., fast unl. in Ä. u. Lg. Diese Verb. ist äuſserst labil und geht beim Umkristallisieren aus h. W. oder beim Ansäuern seiner alkal. Lsg. in der Wärme, ebenso wie beim Schmelzen in das isomere *1-Benzyl-4-methylthiourazol* (II.) über; seidenglänzende Nadeln, F. 157°; ll. in A. und Chlf., l. in sd. Bzl. und Ä. — In derselben Weise wie beim Benzylmethylderivat erhält man aus 2-Benzyl-4-allylthiosemicarbazid und Phosgen das *Benzylallylthiolendoxytriazol* (III.), farblose Nädelchen, F. 108° (erstarrt alsbald, um dann

I.  II.  III. 

bei 160° wieder zu schm.), ll., in A., wl. in Bzl., kaum l. in Ä. Die Umlagerung in

das isomere *Benzylallylthiourazol* findet ebenso leicht u. unter denselben Bedingungen statt, wie bei der Benzylmethylverb.; haarfeine Nadeln, F. 161°; ll. in A., zll. in sd. Bzl. und Ä. — Trägt man eine w. Bzl.-Lsg. des 2-Benzyl-4-phenylthiosemicarbazids in überschüssiges Phosgen ein, digeriert kurze Zeit auf dem Wasserbade, entzieht das Reaktionsprod. der Fl. durch Ausschütteln mit verd. NaOH u. versetzt den vom Bzl. befreiten, alkal. Auszug unter Kühlung bis zur Trübung mit Essigsäure, so scheidet sich *Benzylphenylthiolendoxytriazol*, $C_{15}H_{13}ON_3S$, ab (Nädelchen, F. ca. 147°), das sich schon beim Umkristallisieren aus A. zum *Benzylphenylthiourazol* umlagert; seidenglänzende Nadeln, F. 218°; zll. in h. A., swl. in Ä. und Bzl. — Bringt man 2-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid und Phosgen wie oben in Bzl., bezw. Toluol zusammen, so fällt aus der gut gekühlten, alkal. Lsg. das Reaktionsprod. beim Ansäuern mit HCl die *2-Phenyl-4-methylthiosemicarbazid-1-carbonsäure*, $C_6H_5 \cdot N(CS \cdot NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot COOH$; farblose Säulen (aus w. W.), seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. ca. 90° unter Aufschäumen, erstarrt sodann u. wird erst bei 200° wieder flüssig. In kochendem W. oder im Toluolbad verliert die S. 1 Mol. H_2O u. geht in ihr inneres Anhydrid, das *Phenylmethylthiourazol* (IV.) über; Nadeln (aus W.) oder quadratische Tafeln (aus A.), F. 203°. Diese Verb. ist sicherlich identisch mit dem von ILLGEN (vgl. MARCKWALD, l. c.) beschriebenen Körper vom F. 208°; sie ist stark saurer Natur u. indifferent gegen $FeCl_3$ wie Jod. Erhitzt man dieses S-haltige Urazol mit der äquimolekularen Menge Methyljodid im Rohr auf 100°, so erhält man das von BUSCH u. HEINRICHS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2332; C. **1901**. II. 533) dargestellte *1-Phenyl-4-methylurazol* (V.), indem das Thiourazol in der tautomeren Form des Endoxytriazolthiols methyliert und der entstandene Thioäther alsdann durch hydrolytische Spaltung in das Urazol übergeführt wird:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2333—38. 11/6. [2/6.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

André Brochet u. **Joseph Petit**, *Über die elektrolytische Auflösung von Platin.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 738—42. 20/6. — C. **1904**. I. 1560.) DÜSTERB.

André Brochet und **Joseph Petit**, *Über die Elektrolyse der Cyanide.* Nach den älteren Angaben soll sich Fe in KCN lösen. Diese Rk. ist jedoch nur eine ganz unbedeutende. Bringt man Fe in Form von Plättchen, Nadeln oder Draht in eine k. oder h. KCN-Lsg. (4 Grammmol. pro l), so beobachtet man nur eine sehr geringe H-Entw., u. nach einer gewissen Zeit lassen sich Spuren von Ferrocyanid nachweisen. Befindet sich das Fe in Berührung mit einem Pt-Blech, so ist die H-Entw. eine etwas lebhaftere. — Nach GORE löst sich eine Fe-Anode bei starkem Strom in der KCN-Lsg. auf, dagegen bleibt sie intakt, wenn der Strom schwach ist. Tatsächlich aber ist die Auflösung in allen Fällen eine durchaus unbedeutende. Bei einer Stromdichte von 50 Amp./qdm ohne Diaphragma gingen etwa 1 mg Fe pro Ampèrestunde in Lsg., bei Benutzung eines Diaphragmas u. einer Stromdichte von 12 Amp./qdm 5 mg, bei einer solchen von 30 Amp./qdm 30 mg Fe in Lsg. —

Bei der Elektrolyse von Kaliumferrocyanid unter Benutzung von Pt-Elektroden entsteht bekanntlich an der Anode Ferricyanid, bei der Elektrolyse von Ferricyanid dagegen an der Kathode Ferrocyanid, an der Anode ein blauer Nd. Bei Benutzung von Eisenelektroden nimmt dieses Metall an der Rk. teil, wobei in beiden Fällen an der Anode eine Art Berlinerblau gebildet wird, jedoch nur dann, wenn ein Diaphragma vorhanden ist, weil sonst das an der Kathode entstehende Alkali das Blau unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$ zers. Ohne Diaphragma bildet sich ein mit den Versuchsbedingungen wechselnder Gleichgewichtszustand, ebenso bei Anwendung von Wechselstrom, doch mufs im letzteren Fall eine aufserordentlich hohe Stromdichte vorhanden sein. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 742—43. 20/6.)

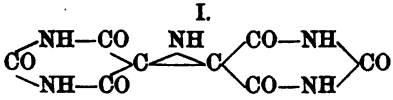
DÜSTERBEHN.

André Brochet und **Joseph Petit**, *Über die elektrolytische Bildung der komplexen Cyanide.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 744—48. 20/6. — C. **1904**. I. 1560.)

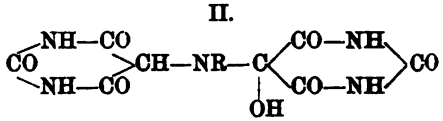
DÜSTERBEHN.

Max Slimmer und **Julius Stieglitz**, *Die Konstitution von Purpursäure und Murexid.* Es wird fast allgemein angenommen, dafs die *Purpursäure*, die von BEILSTEIN (vergl. Handbuch, I. 1340; MEYER und JACOBSON, Lehrbuch, I. 1062) angegebene Konstitutionsformel (I.) besitzt. BERNTHSEN (Lehrbuch S. 291) nimmt dagegen die Formel II. (R = H) als wahrscheinlich an. Vff. weisen nach, dafs

I.

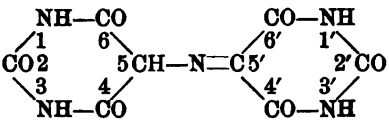


II.

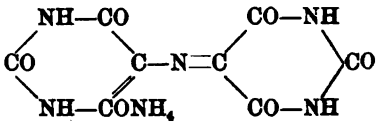


bei 100° getrocknetes *Murexid* das NH_4-Salz einer S. ist, welche die Konstitutionsformel III. besitzt, während den wasserhaltigen Salzen der Purpursäure (frisch bereitetes Murexid enthält 1 Mol. H_2O) die Formel II. zukommt. Dafs die Purpursäure die Formel II., bezw. III. besitzt, geht aus folgendem hervor: 1. Formel I. stellt ein symmetrisches Molekül dar. Wäre diese Formel richtig, so müfste aus 1,3-Dimethyluramil und Alloxan, sowie aus Uramil und 1,3-Dimethylalloxan dasselbe NH_4-Salz einer 1,3-Dimethylpurpursäure entstehen. Tatsächlich werden jedoch 2 isomere Salze gebildet. 2. Nach Formel II. und III. ist das am C-Atom 5 der Uramilgruppe befindliche H-Atom ohne Bedeutung für die B. von Kondensationsprodd. von der Art der Purpursäure, wohl aber nach Formel I. Vff. fanden, dafs 5-Amino-6-methyluracil, bei dem sich die NH_2-Gruppe an einem tertiären, keinen H enthaltenden C-Atome befindet, mit Alloxan ein tiefrotes Kondensationsprod. vom allgemeinen Charakter der Purpurate bildet. 3. Das aus 7-Methyluramil und Alloxan in ammoniakal. Lsg. entstehende Purpurat zeigt keine Tendenz, W. abzuspalten, sondern hat auch nach dem Trocknen bei 100° die Zus. $C_9H_{12}O_7N_6$. Es kommt ihm demnach die Formel II. (R = CH_3) zu. Das H-Atom, das bei der B. der monobasischen Salze der Purpursäure ersetzt wird, ist zweifellos das in 5-Stellung im Uramilring befindliche. In den Salzen der Purpursäure ist das Metall an den O der benachbarten CO-Gruppe (4 oder 6) gebunden, so dafs dem Murexid in seiner wasserfreien Form die Formel IV. zukommt. Ob die Purpursäure in freiem Zu-

III.



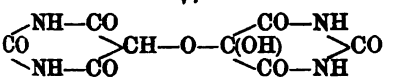
IV.



stande, wie es wahrscheinlich ist, die Pseudoform (II. oder III.) annimmt, oder die

der Formel IV. tatsächlich entsprechende S. darstellt, kann nur entschieden werden, wenn es gelingt, die S. zu isolieren. Es soll versucht werden, die freie Purpursäure bei Abwesenheit von W. zu erhalten u. die Natur der Prodd. zu bestimmen, die unmittelbar nach Zusatz von S. zu wss. Lsg. der Purpurate entstehen. Daſs das Metall in den Purpuraten an O gebunden, folgt daraus, daſs bei Einw. von CH_3J auf Silberpurpurat ein Ester entsteht, der mit trocknem HCl bei 125—130° in beträchtlicher Menge CH_3Cl gibt, während aus dem Na- u. K-Salz (wie in allen analogen Fällen), trotzdem diese ebenso konstituiert sind, wie das Ag-Salz, Methylderivate der Pseudoform der S. entstehen, die deshalb weder CH_3Cl, noch bei der Zers. mit konz. wss. HCl CH_3NH_2 geben. Es ist gewiſs, daſs sich im letzteren Falle die Methylgruppe in Stellung 5 der Uramilhälfte der Purpursäure befindet. Vff. nehmen an, daſs der Übergang der Struktur aus der Pseudoform (II. oder III.) in die Form der Salze (IV.) mit der Färbung dieser Verbb. im Zusammenhang steht. Alle Verbb., deren Struktur der Formel IV. entspricht, sind intensiv gefärbt, und zwar: 1. die dem Murexid entsprechenden Purpurate; 2. der aus Silberpurpurat und CH_3J entstehende O-Ester; 3. die Salze der 7-Alkylpurpursäuren und 4. das Kondensationsprod. aus 4-Methyl-6-aminouracil und Alloxan. Andererseits ist das bei Methylierung des K-Salzes entstehende Produkt nur blaſsgelb gefärbt, und Alloxantin, das wahrscheinlich eine der Pseudoform III. analoge Konstitution besitzt, ist ebenfalls farblos. Es ist deshalb leicht möglich, daſs freie Purpursäure, falls sie in der Pseudoform beständiger sein sollte, ebenfalls farblos ist. *Alloxantin*, das Kondensationsprod. aus Alloxan und Dialursäure (Tartronylharnstoff), besitzt wahrscheinlich die Konstitutionsformel V.

V.



Experimentelles. *1,3-Dimethylpurpursaures Ammonium:*

$$CO\cdot NCH_3\cdot CO\cdot NCH_3\cdot C(ONH_4):C—N:C\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NHCO.$$

B. 11 g 1,3-Dimethyluramil (E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2475) werden in 40 ccm 70° warmen gekochten W. gebracht, die Luft durch einen H-Strom ersetzt, durch Zusatz der genügenden Menge Ammoniumcarbonat das Uramil in Lsg. gebracht und eine Lsg. von 7 g Alloxan in 7 ccm h. W. zugesetzt. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen werden die Kristalle abfiltriert. Kleine, vierseitige Prismen (aus h. W.), die dem gewöhnlichen Murexid sehr ähnlich sind, doch etwas gelberen Glanz besitzen. Gibt bei Einw. von HCl Dimethyluramil und Alloxan. — Das analog aus Uramil und Dimethylalloxan erhaltende *1',3'-dimethylpurpursaure Ammonium*, $CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C(ONH_4):C—N:C\cdot CO\cdot NCH_3\cdot CO\cdot NCH_3\cdot CO$, gleicht dem isomeren Salze vollkommen u. unterscheidet sich von demselben nur dadurch, daſs es bei der Spaltung mit HCl Uramil u. Dimethylalloxan gibt. Die letztere Verb. wurde durch H_2S in Tetramethylalloxantin übergeführt u. als solches identifiziert. — *4-Methyluraciliminoalloxan*, $CO\cdot NH\cdot CO\cdot NHC(CH_3):C—N:C\cdot CONH\cdot CO\cdot NH\cdot CO$. B. Je 4 g Methyluracil (BEHREND, LIEBIGs Ann. **231**. 250) u. Alloxan werden in 25 ccm W. 20 Min. lang auf dem Wasserbade erwärmt und das Prod. durch 50 ccm A. gefällt. Dunkelweinrote Masse, die nicht in wohldefinierten Kristallen erhalten werden konnte. — *Wasserhaltiges 7-methylpurpursaures Ammonium:*

$$CO\cdot NH\cdot CO\cdot NHC(ONH_4):C—N(CH_3)\cdot C(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO.$$

B. 1. Durch Kondensation von Alloxan und 7-Methyluramil (dargestellt nach FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 561; C. **97**. I. 748, oder durch Einw. von CH_3NH_2 auf Alloxantin bei niedriger Temperatur). 2. Durch Oxydation von 7-Methyluramil mittels HgO. 3. Durch Einw. von CH_3NH_2 auf Alloxantin bei höherer

Temperatur. Gleicht dem gewöhnlichen Murexid so vollkommen, daſs es nur durch die Analyse von diesem unterschieden werden kann. — *Wasserhaltiges 7-äthylpurpursaures Ammonium*, $C_{10}H_{14}O_7N_6$. B. 10 g Alloxantin werden in 100 ccm absol. A. suspendiert, 1 Mol. $C_2H_5NH_2$ zugesetzt und 7 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Das gebildete 7-Äthyluramil wird in h. W. (70°) gelöst und 5 g Alloxan und 10 g Ammoniumcarbonat zugesetzt. Gibt bei Einw. von SS. 7-Äthyluramil (wird später genauer beschrieben). — *K-Salz der Purpursäure.* B. Uramil wird mit der äquimolekularen Menge KOH in der 50-fachen Menge W. gelöst, die Luft durch Wasserstoff verdrängt u. die warme Lsg. in eine Lsg. von Alloxan in der 10-fachen Menge Wasser gegossen. — *5-Methylpurpursäure*, $\underline{CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO} \cdot C(CH_3) \cdot N : \underline{C \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO}$. B. Bei 100° getrocknetes Kaliumpurpurat wird mit einer absol. äth. Lsg. der äquimolekularen Menge CH_3J 5 Stdn. lang auf 100° erhitzt. — *Purpursäuremethylester*:

$$\underline{CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(OCH_3) : C}—N : \underline{C \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot N \cdot CO}.$$

B. analog wie bei der 5-Methylpurpursäure aus Silberpurpurat und CH_3J. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **31**. 661—79. Juni. [10/3.] Chicago. ALEX.

Andrea Archetti, *Einwirkung von Jodsäure auf Harnsäure.* POLLACCI (Diffusion de l'acide sulfocyanique dans les deux règnes organiques; s. C. **1904**. I. 1070) hat dem Reaktiv von SOLERA, das nichts weiter als Jodsäure ist, Bedeutung beigelegt bei der Erkennung von *Rhodansäure*. Nun wird aber diese S. und die Rhodanate nach GANASSINI von HJO_3 entsprechend der Gleichung:

$$5KCyS + 7HJO_3 = 5KHSO_4 + 5CyJ + J_2 + H_2O$$

reduziert. Ferner beobachtete Vf., daſs auch die Harnsäure und die Urate HJO_3 bei Ggw. von wenig W. binnen kurzem reduzieren, so daſs aus der Reduktionswirkung auf HJO_3 kaum auf die Ggw. von Rhodansäure im Harn geschlossen werden kann. Die Rk. zwischen HJO_3 u. Harnsäure ist so zu erklären, daſs diese der ersteren O entzieht wohl unter Umwandlung in *Harnstoff* und *Alloxan* gemäſs der Gleichung: $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + C_4H_2O_5N_2 + H_2O$, und daſs die überschüssige HJO_3 mit dem sich bildenden HJ sich weiter zers. nach dem Schema: $5HJ + HJO_3 = 6J + 3H_2O$. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Boll. Chim. Farm. **43**. 394—96. Juni. [1/3.] Nova Brianza.) ROTH-Breslau.

Percival Hartley und **Julius Berend Cohen**, *Die Nitrierungsprodukte der isomeren Dichlorbensole.* Die Unterss. von COHEN u. DAKIN über die stufenweise Nitrierung der Dichlortoluole (J. Chem. Soc. London **81**. 1344; C. **1902**. II. 1180) haben ergeben, daſs die beiden Nitrogruppen in den Dinitroderivaten der sechs Dichlortoluole streng dem Gesetz der Metasubstitution folgen. Da aus neueren Arbeiten von MORGAN (J. Chem. Soc. London **81**. 1378; C. **1902**. II. 1189), BLANKSMA und MEERUM TERWOGT (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 286; C. **1902**. II. 513) und BLANKSMA (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 419; C. **1903**. I. 503) hervorzugehen schien, daſs das erste Nitrierungsprod. im Fall des o-Dichlorbenzols eine o-Dinitroverb., im Fall des m-Dichlorbenzols eine m-Dinitroverb. und im Fall des p-Dichlorbenzols eine p-Dinitroverb. ist, so wurden die Arbeiten dieser Autoren wiederholt und quantitative Verss. darüber angestellt, inwieweit Abweichungen von dem Metagesetz auftreten. Die Resultate betreffend die Nitrierung des o- und m-Dichlorbenzols konnten bestätigt werden, die bezüglich der Nitrierung der p-Verb. aber nicht. *o-Dichlorbensol* gibt mit groſser Schwierigkeit eine o-Dinitroverb., *m-Dichlorbensol* viel leichter eine m-Dinitroverb. u. *p-Dichlorbensol* liefert etwa 6mal so viel

von der m-Dinitroverb. wie von dem p-Isomeren. Die einzige wesentliche Ausnahme vom Metagesetz tritt demnach im Fall des o-Dichlorbenzols in Erscheinung. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 143. 11/6. [2/6.*].) HENLE.

G. Bruni und **A. Callegari**, *Feste Lösungen zwischen Nitro- und Nitrosoderivaten.* Aus kryoskopischen Unterss. mit *Nitrosobenzol* im *Benzol* und *Nitrobenzol*, mit *p-Nitrosotoluol* in *Naphtalin*, *Diphenyl*, *Nitrobenzol* und *p-Nitrotoluol*, mit dem *Äthyläther* der *o-Nitrosobenzoesäure* in *Naphtalin*, *Diphenyl* u. dem *Äthyläther* der *o-Nitrobenzoesäure*, sowie mit *o-Nitrobenzaldehyd* in *Nitrobenzoesäure* ziehen Vff. folgende Schlüsse: 1. Die aromatischen Nitrosoderivate können im allgemeinen mit den entsprechenden Nitroderivaten feste Lagg. bilden. 2. Da die Erniedrigungen immer proportional den Konzentrationen sind, u. der Verteilungskoeffizient zwischen den beiden Phasen konstant bleibt, besitzen die Nitrosoderivate in solchen festen Lagg. ein einfaches Mol.-Gew. 3. Die festen Lagg. der wahren Nitrosoderivate sind, gleich denselben im flüssigen Zustande, grün gefärbt. 4. Es fand sich bestätigt, daſs eine Säure mit dem entsprechenden Aldehyd feste Lagg. bilden kann. 5. Man kann feste Lagg. (übersättigte) auch in dem Fall haben, wenn der Körper nicht völlig l. im fl. Lösungsmittel ist. — Vff. suchten alsdann diejenigen Nitrosoderivate zu ihren Unterss. heranzuziehen, bei denen man wie z. B. beim *p-Nitrosophenol* u. *p-Nitrosodiäthylanilin* statt der Phenolformel (NO—OH) die tautomere Chinonformel (NOH—O) annimmt. Die Verss. ergaben, daſs das *p-Nitrosodiäthylanilin* im kristallinischen Zustand, im Gegensatz zu seinem geschm. Zustand u. in Lag., die Struktur eines wahren Nitrosoderivats zeigte. In der fl. Phase sind anscheinend 2 Arten von tautomeren Molekülen anzunehmen, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. Ähnliche Verhältnisse wie zwischen den organischen Nitroso- und Nitroverbb. scheinen auch (vergl. W. J. MÜLLER, Z. f. Elektrochemie **9**. 978; C. **1904**. I. 146) zwischen den anorganischen Nitraten und Nitriten zu bestehen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 567—73. 15/5. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

P. Brenans, *Jodverbindungen, erhalten mit m-Nitranilin.* Versetzt man eine 80° h. Lag. von 20,7 g m-Nitranilin in 200 ccm Eg. allmählich mit einer w. Eg.-Lag. von 73,12 g Chlorjod, so scheidet sich unter HCl-Entw. ein Nd. ab. Man erhitzt das Gemisch 2 Stdn. auf dem Wasserbade, gieſst es in sd. W., destilliert den gröſsten Teil des Eg. und das nicht in Rk. getretene Jod im Wasserdampfstrom ab, läſst erkalten und unterwirft das Prod. der fraktionierten Kristallisation. Isoliert wurde auf diese Weise *Jodnitranilin*, $NH_2 \cdot C_6H_3J \cdot NO_2$-1,6,3, gelbe Nadeln, F. 160,5° (korr.), l. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg., *Dijodnitranilin*, $NH_2 \cdot C_6H_2J_2 \cdot NO_2$-1,2,6,3, u. *Dijodnitranilin*, $NH_2 \cdot C_6H_2J_2 \cdot NO_2$-1,2,4,3, gelbe Prismen aus Chlf. + PAe., F. 125° (korr.), ll. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. Die Konstitution des Jodnitranilins-1,6,3 ergab sich aus dessen Übergang in p-Jodnitrobenzol vom F. 171,5°. Zur Aufklärung der Konstitution des Dijodnitranilins-1,2,4,3 wurde dieses nacheinander in Dijodnitrobenzol, $NO_2 \cdot C_6H_2J_2$-1,2,6, Dijodanilin-1,2,6 u. das bereits bekannte Dijodphenol-1,2,6 verwandelt. *Dijodnitrobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_2J_2$-1,2,6, aus dem Dijodnitranilin, Amylnitrit, H_2SO_4 und absolutem A., farblose Nadeln oder Prismen, F. 114° (korr.), l. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. *Dijodanilin*, $NH_2 \cdot C_6H_2J_2$-1,2,6, durch Reduktion des Dijodnitrobenzols mittels Eisenoxydul ($FeSO_4$ + NH_3), farblose Nadeln aus A., F. 122° (korr.), l. in den organischen Lösungsmitteln. *Sekundäres Acetamid*, $(CH_3CO)_2NC_6H_3J_2$, farblose Nadeln, F. 147° (korr.). (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1503—5. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. C. Tausig, *Über aromatische Oxamid- und Carbamidderivate.* Vf. gelang

es, durch Dest. mit molekularen Mengen von rotem HgO von den Oxamidderivaten direkt zu den betreffenden Harnstoffderivaten zu gelangen, ohne die Zwischenstufe der Kohlensäureester (vergl. auch LIEBIG, WILLIAMSON, Lehrbuch der organ. Chemie von GERHARDT, 1854. 457; A. W. HOFMANN, LIEBIGs Ann. **74**. 33 und V. MEYER u. WITTENBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 501. — *Carbanilid.* 5—10 g Oxanilid und HgO werden in einer kleinen Retorte allmählich erhitzt unter Durchleitung eines CO_2-Stromes. Bei 350° geht die Hauptrk. vor sich; das Dest. wird in h. A. gel., filtriert und scheidet weiße, haarförmige Kristalle aus. F. 235°; Ausbeute 20—25% des Oxanilids. — *o-Ditolylharnstoff*, aus o-Oxaltoluid, die Rk. geht bei niedrigerer Temperatur vor sich. Ausbeute 40—50%. — *Dibrom-o-oxaltoluid*, $C_{16}H_{14}O_2N_2Br_2$, entsteht bei Zutropfen von 2 Mol. Br zu 1 Mol. Oxal-o-toluid in Eg., weiße Nadeln, F. 254—255°, ll. in Bzl., Anilin und Nitrobzl., wl. in Eg., unl. in W., beim Verseifen mit alkoh. KOH entsteht 5-Brom-2-aminotoluol (WROBLEWSKY, LIEBIGs Ann. **168**. 162). — *Monobrom-o-oxaltoluid*, $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$, entsteht bei Anwendung von 1 Mol. Br oder auch eines Überschusses an Oxaltoluid, haarfeine Nadeln, ll. in Bzl. u. Eg., wl. in h. W., F. 186°; unzersetzt destillierbar. — *Dixylylharnstoff.* Aus Oxalylxylid, F. 260—262°.

m-Ditolylharnstoff, $C_{15}H_{16}ON_2$, entsteht beim Erhitzen von 3 g m-Toluidin mit 1 g Harnstoff; entsteht auch aus m-Tolyloxamid (F. 131°) durch Dest. mit HgO; lange Spieße (aus Eg. oder A.), F. 221°; Ausbeute 60%. — *o-Tolidinoxalat.* Aus o-Tolidin u. Oxalsäure, beide in A. gelöst; weiße Blättchen aus h. W.; geht beim Erhitzen nicht in ein Oxamidderivat über, sondern schmilzt bei 215° unter Zerfall in CO,CO_2,H_2O und Tolidin (auch *Dimethylanilinoxalat* zerfällt oberhalb seines F. [144°] in Dimethylanilin, CO_2, CO und H_2O). — *Oxalyl-o-tolidin*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, aus Oxalester und Tolidin beim Erwärmen; weiße Kristalle (aus A., Aceton oder Eg.), F. 335°. — *o-Tolidinharnstoff*, $C_{15}H_{14}ON_2$, aus o-Tolidin u. Harnstoff bei 125—130°; entsteht auch aus Oxalyltolidin und HgO; wegen des hohen F. des Oxalylderivats erhitzt man etwa 5,6 g des Gemisches in einer 20 cm langen Röhre mit freier Flamme unter Durchleiten von CO_2. Weißes Pulver, F. 355—358° (korr. 370—373°) aus Eg., zum Teil unzersetzt sublimierbar; l. in konz. H_2SO_4, unl. in A. u. Aceton. — *m-Dinitrocarbanilid.* Man erhitzt das Rohprod. aus m-Nitranilin u. Oxalsäure mit in 3 Portionen zugegebenem HgO u. extrahiert das Endprod. mit A., gelbes Pulver, F. 233°. *m-Nitranilinoxalat*; Nadeln aus W., F. 119° unter Zers.; beim Erhitzen auf 150° entsteht *m-Dinitrooxanilid*; weißes Kristallpulver. (Monatshefte f. Chemie **25**. 375—90. 31/5. [18/2.] Wien I. Univ.-Lab. von Prof. WEGSCHEIDER.) BLOCH.

George Druce Lander, *Iminoäther und verwandte Verbindungen, die den substituierten Oxamsäureestern entsprechen.* Wenn Piperidin und Phenylhydrazin sich in wasserfreien Medien mit Dichloroxalsäuremethylester kondensieren, so entsteht das *Dipiperidid* $CH_2CO_2 \cdot C(C_5H_{10}N)_2 \cdot OCH_3$ und die von ANSCHÜTZ und STIEPEL (LIEBIGs Ann. **306**. 11; C. **99**. II. 108) beschriebene *Iminoverbindung* $CH_2CO_2 \cdot C(OCH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 123—124°. Die dieser Iminoverb. entsprechende S. ist unbeständig und liefert beim Kochen mit wss. CH_3OH Kohlensäure, Oxalsäure und Formazan. — Mit Anilin und p-Toluidin konnten weder die gemischten o-Verbb. $CH_2CO_2 \cdot C(NHR)_2 \cdot OCH_3$, noch die Iminoäther, $CH_2CO_2 \cdot C(:NR) \cdot OCH_3$, von ANSCHÜTZ u. STIEPEL erhalten werden. Sowohl in der Kälte, wie auch in sd. Xylollösung resultierten *Diarylamidinooxalsäureester*, $CH_2CO_2 \cdot C(:NR) \cdot NHR$, geringe Mengen der entsprechenden Amidinoamide und ferner substituierte Oxamate und Oxamide, substituierte Formamidine, Kohlensäure und Chlormethyl.

Der durch Methylieren von Oxanilsäuremethylester mittels Ag_2O zu gewinnende *Semi-N-phenyliminooxalsäuredimethyläther*, $CH_2CO_2 \cdot C(:NC_6H_5) \cdot OCH_3$, hat Kp_{12}. 130 bis 132° und gleicht der analogen Diäthylverb. (J. Chem. Soc. London **79**. 699; C.

1901. I. 1044). Trocknes NH_3 wirkt in der Kälte auf die Oxaliminoäther nicht ein. — Die folgenden Verbb. wurden weiterhin erhalten: *Phenylmethyloxamsäuremethylester*, Kp_{15}. 170—175°; *Semi-N-p-tolyliminooxalsäurediäthyläther*, Kp_{14}. 160°; *Diphenylamidinooxalsäuremethylester*, F. 65—66°; *Di-p-tolylamidinooxalsäuremethylester*, F. 103°; *Di-p-tolylamidinooxalsäureäthylester*, F. 98—100°. — *Diphenyl-* und *Di-p-tolylamidinooxalsäure* gehen beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung in substituierte Formamidine über: $HO_2C \cdot C(:NR) \cdot NHR = CO_2 + CH(:NR) \cdot NHR$; der Di-p-tolylamidinoester verwandelt sich beim Erhitzen unter CO_2-Verlust in *Di-p-tolylmethylformamidin*. Die Chlorhydrate der Amidinoester zers. sich beim Schmelzen unter B. von Chlormethyl, CO_2 und Formamidinen. — Jodmethyl und Di-p-tolylamidinooxalsäuremethylester liefern den *Ester* $CH_3CO_2 \cdot C(:NC_7H_7) \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$, F. 91 bis 92°; die diesem Ester entsprechende S. zers. sich bei 80—81° in CO_2 und Di-p-tolylmethylformamidin. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 131—32. 11/6. [2/6.*].) HENLE.

Angelo Angeli, *Neue Bildungsweise von Diazoverbindungen*. Wie ANGELI u. ANGELICO (Gaz. chim. ital. **30**. I. 593; C. **1900**. II. 362) gezeigt haben, zerfallen die Salze der Benzolsulfhydroxamsäure sehr leicht in Salze der Benzolsulfinsäure und, *Nitroxyl* NOH. Das sehr reaktionsfähige Nitroxyl reagiert, wie jetzt mitgeteilt wird, mit *Phenylhydroxylamin* unter B. von *Diazobenzolhydrat*:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot OH + NOH = C_6H_5 \cdot N_2(OH) + H_2O.$$

Der Vf. brachte Benzolsulfhydroxamsäure in alkoh. Lsg. mit Phenylhydroxylamin, α-Naphtol und Alkali zusammen und erhielt auf diese Weise Benzolazo-α-naphtol. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2390—91. 25/6. [3/6.] Palermo. Univ.) PRAGER.

Léo Vignon und **A. Simonet**, *Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenylamin*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 762—64. 20/6. — C. **1904**. I. 1595.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Wolff u. **Hans Lindenhayn**, *Über fettaromatische Diazoaminoverbindungen (Triazene)*. Wie früher (LIEBIGS Ann. **325**. 148; C. **1903**. I. 644) mitgeteilt worden ist, verbindet sich Diazoacetophenon mit KCN zu dem Salz des Acetophenonazocyanids:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH{<}^{N}_{N} + HCN = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : N \cdot CN.$$

Wie die Vff. jetzt gefunden haben, verhält sich das *Diazobenzolimid* analog; es gibt mit KCN das Salz des *Benzolazocyanamids*, welches als *1-Phenyl-2-cyantriazen* zu bezeichnen ist:

$$C_6H_5 \cdot N{<}^{N}_{N} + HCN = C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CN.$$

Aus dem K-Salz des Phenylcyantriazens wurden die freie S. und der Methyläther dargestellt; es sind nahezu farblose Verbb., welche durch SS. leicht gespalten werden. Die Methylverb. ist *1-Cyan-2-phenyl-2-methyltriazen*, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot N : N \cdot CN$; denn sie zerfällt unter dem Einfluſs von SS. oder Basen in Methylanilin, N_2 und Cyansäure. Noch leichter als die Methylverb. wird das Phenylcyantriazen selbst durch k. S. zerlegt, und zwar in Diazobenzol u. Harnstoff. Das verschiedene Verhalten des Phenylcyantriazens u. seines Methylderivates bei der Säurespaltung rechtfertigt die Annahme ungleichartiger Konstitution. Das K-Salz dürfte die gleiche Konstitution wie die freie S. besitzen. Im Gegensatz zum Methyläther wird es nämlich durch h. Kalilauge nur sehr langsam zers. Bei mehrstündigem Kochen treten als Zersetzungsprodd. (infolge teilweiser Umlagerung) auf: Anilin,

NH_3, CO_2, Harnstoff und wahrscheinlich Diazobenzol. Phenylcyantriazen und sein Methylderivat vereinigen sich als echte Cyanide mit H_2S zu Thioharnstoffabkömmlingen. Das *Phenyltriazenthiocarbonsäureimid*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$, ist schwächer sauer als das Cyanid und wird analog diesem durch SS. in Diazobenzol und Thioharnstoff gespalten.

1-Phenyl-2-cyantriazen, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CN$, wird aus der Lsg. des K-Salzes durch Essigsäure in farblosen Blättchen gefällt, die sich bald gelblich färben. F. 72° (unter Verpuffung); explosiv; ll. in A., weniger in Ä., wl. in W., Bzl., Lg. Ll. in Soda. Das K-Salz, $K \cdot C_7H_5N_4$, krist. aus W. mit $1H_2O$, welches bei 100° rasch entweicht. Es ist in W. und A. ll. Die wss. Lsg. ist unbeständig. Bei der Reduktion des Salzes mit Zinkstaub u. NH_3 entsteht Phenylhydrazin. — *2-Phenyl-2-methyl-1-cyantriazen*, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot N : N \cdot CN$, durch Erwärmen des K-Salzes mit CH_3J, Holzgeist u. etwas KOH darstellbar, bildet Blättchen vom F. 69—70°, ll. in Chlf., Bzl., weniger in Ä., A., W., unl. in NaOH. — *1-Phenyltriazen-2-thiocarbonsäureamid*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Fast farblose Blättchen aus A. oder Chlf., zers. sich bei 110—111°; ll. in h. A., Ä., Chlf., weniger in Lg., Bzl. — *2-Phenyl-2-methyltriazenthiocarbonsäureamid*, $(C_6H_5)(CH_3)N \cdot N : N \cdot CS \cdot NH_2$. Gelbrote (?) Nadeln, zersetzt sich bei 97°, ll. in A., zl. in Ä., Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2374—81. 25/6. [24/5.] Jena.) PRAGER.

Léo Vignon, *Kuppelungsgrenze des Diazobensols mit Phenol.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 764—66. 20/6. — C. **1904**. II. 96.) DÜSTERBEHN.

P. Cohn und **A. Blau**, *Über substituierte Benzaldehyde.* (*o-Chlor-m-nitrobenzaldehyd und Dimethyl-o-aminobenzaldehyd.*) *2-Chlor-5-Nitrobenzaldehyd*, weifse Nadeln; F. 80°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wl. in W., CS_2 und Lg.; mit Wasserdampf flüchtig. — *Phenylhydrazon*, rote Nadeln, F. 183°. — *Oxim*, weifse Nadeln, F. 146—147°. — *2-Chlor-5-aminobenzaldehyd*, HCl-Salz; amorph; entsteht aus 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd mit überschüssigem Bisulfit. Bei Kondensationen kann sowohl die Aldehydgruppe als auch das Cl in Rk. treten. — *Acetylverb.*, weifse Nadeln, F. 163—164°, ll. in h. W. und h. A. — *m-Nitro-o-dimethylaminobenzaldehyd.* Man läfst äquimolekulare Mengen 2-Chlor-5-nitrobenzaldehyd und Dimethylamin in alkoh. Lsg. über Nacht stehen u. kristallisiert aus Lg. um; gelbe Nadeln, F. 105°. — *Oxim*, gelbe Nadeln aus Lg., F. 125°. *Hydrazon*, dunkelrote Nadeln aus A. F. 168°. — Bei Kondensationen mit primären aromatischen Aminen reagiert die Aldehydgruppe. Aus Anilin entsteht: *o-Chlor-m-nitrobenzylidenanilin*, $C_{13}H_9O_2N_2Cl$, gelbe Nadeln aus A., F. 103°. — *o-Chlor-m-nitrobenzyliden-p-toluidin*, $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$, braungelbe Nadeln (aus Eg.), F. 133°. — *o-Chlor-m-nitrobenzyliden-o-toluidin*, grünliche Schuppen aus A., F. 125°. — *o-Chlor-m-nitrobenzyliden-α-naphtylamin*, $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$, gelbe Nadeln aus CS_2, F. 176°; wl. in A.

Dimethyl-o-aminobenzaldehyd. Entsteht aus o-Aminobenzaldehyd in methylalkoh. Lsg. mit überschüssigem Na_2CO_3 u. Dimethylsulfat auf dem Wasserbad und wird durch Dampfdest., durch Überführung der Verunreinigungen in die Acetylverbb. oder mittels salpetriger S. gereinigt. — Gelbes Öl, Kp. 244°, Kp_{30}. 142°. — Pt-Salz; lichtbraune Nadeln. *Oxim*, weifse Nadeln aus PAe., F. 84—85°. — *Tetramethyl-o-diaminobenzalazin*, $C_{18}H_{22}N_4$, aus dem Aldehyd und wss. Hydrazinsulfat. Gelbe Nadeln aus A., F. 148—149°. — *Diaminobenzalazin*, $C_{14}H_{14}N_4$ aus o-Aminobenzaldehyd u. wss. Hydrazinsulfat; gelbe Nadeln aus A. F. 248°. (Monatshefte f. Chemie **25**. 365—74. 31/5. [7/1.] Wien. Lab. des k. k. technolog. Gewerbemuseums.) BLOCH.

Carl Bülow, *Beitrag zur Kenntnis des Benzoylbrenztraubensäureesters und seiner Derivate.* CLAISEN u. BEYER, die den in der Überschrift genannten Ester zuerst

darstellten (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2181), fanden, daſs er bei Behandlung mit wss. Alkali in Methylphenylketon, Oxalsäure u. A., durch Einw. von NH_3 in Acetophenon, Oxamid u. A. zerfällt. Ferner haben die genannten Autoren noch einige Beobachtungen über die Behandlung des Esters mit Na-Äthylat und mit Phenylhydrazin gesammelt. Im Anschlusse an seine Unterss. über die Kondensation von mehrwertigen Phenolen mit Benzoylbrenztraubensäureester beobachtete Vf., daſs Hydrazin unter gewissen Umständen mit dem genannten Ester anders reagiert, als mit der S., indem er in Acetophenon und Oxalsäuredihydrazid übergeführt wird, während die freie S., wie WENGLEIN auf Veranlassung des Vfs. konstatierte, mit Hydrazin nahezu quantitativ Phenylpyrazolcarbonsäure liefert. Neben Acetophenon und Oxalsäuredihydrazid entstehen aber gleichzeitig noch unter W.- und A.-Austritt phenylpyrazolcarbonsaures Hydrazin, Phenylpyrazolcarbonsäurehydrazid u. der seither noch unbekannte 5-Phenylpyrazol-3-carbonsäureester, der durch Verseifung in die oben erwähnte S. von WENGLEIN übergeht. Durch Methylamin wird der Benzoylbrenztraubensäureester, analog seinem Verhalten zu NH_3, gespalten, unter B. von Dimethoxamid. Mit Diazoverbb. liefert er, analog anderen 1,3-Diketonen, fett-aromatische Azoverbb. (vgl. unten).

Experimenteller Teil: Die Einw. von Methylamin in 33%ig. Lsg. auf *Benzoylbrenztraubensäureäthylester* bei 40° führt zur B. von Dimethoxamid und Acetophenon.

Benzoylbrenztraubensäureester und Hydrazinhydrat liefern in essigsaurer Lsg. bei Anwendung von 1 oder 2 Mol. des letzteren als einziges Reaktionsprod. *5-Phenylpyrazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{12}H_{12}O_2N_2$; Nadeln aus verd. A., F. 140°; ll. in Chlf. u. Essigester, l. in A. u. Ä., sowie in h. W. Die gleiche Verb. entsteht auch in alkoholischer Lsg. bei Anwendung von 1 Mol. Hydrazinhydrat. Arbeitet man dagegen mit 2 Mol. desselben, so entstehen neben *Oxaldihydrazid* (F. 241°) noch 3 Prodd.: der bereits genannte 5-Phenylpyrazol-3-carbonsäureester, *5-phenylpyrazol-3-carbonsaures Hydrazin*, $C_{10}H_{12}O_2N_4$ — weiſse Plättchen aus W., F. 203° — u. *5-Phenylpyrazol-3-carbonsäurehydrazid*, $C_{10}H_{10}ON_4$, F. 205°; entsteht auch durch Erhitzen des vorigen. — Durch Verseifen ihres Äthylesters mit der 10fachen Menge 10%ig. NaOH wird die freie *5-Phenylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{10}H_8O_2N_2$, erhalten; farblose Nadeln aus sd. W., F. 231—232° unter Zers.

[Anilinazo]-benzoylbrenztraubensäureäthylester, $[C_6H_5 \cdot N : N] \cdot C[: C(OH)C_6H_5] \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$, entsteht durch Zusatz einer konz. wss. Diazobenzolchloridlsg. zu einer Lsg. von Benzoylbrenztraubensäureester u. Na-Acetat in A.; gelbe Nadeln aus sd. A., F. 115—116°; ll. in Ä., Bzl. u. Eg., wl. in Lg., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; liefert a) durch Behandlung mit essigsaurem Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. *1,5-Diphenyl-4-[anilinazo]-pyrazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{24}H_{20}O_2N_4$; orangegelbe Blättchen aus h. A., F. 148—149°; b) mit salzsaurem Hydroxylamin in wss. alkoh. Lsg. *4-[Anilinazo]-5-phenylisoxazol-3-carbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{15}O_3N_3$ — gelbe Nadeln vom F. 99—100°; ll. in A. — neben *4-[Anilinazo]-5-phenylisoxazol-3-carbonsäure*, $C_{16}H_{11}O_3N_3$; F. 217°; swl. in A. — Der Ester liefert durch Erhitzen mit 50%ig. KOH unter Abspaltung von CO_2 eine sodaalkalilösliche *Verb.*, $C_{15}H_{11}ON_3$, welche vom Vf. als *[Anilinazo]-benzoylessigsäurenitril* angesprochen wird; gelbe Nadeln aus verd. A., F. 135—136°. — [Anilinazo]-benzoylbrenztraubensäureester und Hydrazinhydrat geben in eisessigsaurer Lsg. *4-[Anilinazo]-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_2N_4$ — rotbraune Kristalle vom F. 247—248° unter Zers.; ll. — neben deren *Äthylester*, $C_{18}H_{16}O_2N_4$, rote Nadeln aus verd. A., F. 153°.

Benzoylbrenztraubensäure, in Form ihres Dinatriumsalzes zur Anwendung gebracht, u. Diazobenzolchlorid reagieren in alkoh.-essigsaurer oder in neutraler wss. Lsg. unter B. von *[Anilinazo]-benzoylbrenztraubensäure*, $C_{16}H_{12}O_4N_2$, gelbe Nadeln aus verd. A. oder Chlf. + Lg.; zers. sich zwischen 140—145°. — Analog entsteht

bei Anwendung einer aus Anthranilsäure bereiteten Diazoniumlsg. *o-[Aminobenzoesäureaso]-bensoylbrenstraubensäureäthylester*, $C_{19}H_{16}O_6N_2$ — gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 158—160° unter Zers., l. in Sodalsg. mit gelber Farbe —, bei Anwendung von diazotiertem Benzidin *Bensoylbrenstraubensäureester-[azobenzidinaso]-bensoylbrenstraubenester*, $C_{36}H_{30}O_6N_4$, braunes Kristallpulver aus Eg.; l. in verd. Alkalien mit gelbbrauner, in konz. H_2SO_4 mit kirschroter Farbe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2198—2209. [21/5.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

A. Glogau, *Über die Konstitution der Phtalonmethylestersäure.* Die bei Veresterung der Phtalonsäure (WEGSCHEIDER u. GLOGAU, Monatshefte f. Chemie **24**. 921; C. **1904**. I. 514) erhaltene Estersäure konnte Formel I. oder II. besitzen; I. war schon nach MENSCHUTKINs Verss. über Veresterungsgeschwindigkeit wahr-

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO—COOCH_3\\COOH\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CO—COOH\\COOCH_3\end{matrix}$ V. $C_6H_4<\begin{matrix}C(COOCH_3)=N\\CO——(C_6H_5)N\end{matrix}$

scheinlicher und wurde durch das Prod. der Einw. von Phenylhydrazin vom Vf. bewiesen. — Alkoh. NH_3 verseift die Estersäure vollständig, wss. NH_3 zum gröfsten Teil zu Phtalonsäure, zum Teil führt es sie in *Iminophtalonaminsäure*, $C_9H_8O_3N_2$ = III. oder IV. (farblose Nadeln aus h. W., F. 191—193°), u. in deren NH_4-Salz über; letzteres zers. sich über 200° und schmilzt dann bei 218—223°. — Die HOFMANNsche Rk. der Einw. von Kaliumhypobromit auf die S. ergibt, wahrscheinlich unter intermediärer B. eines Phtalimidins, Phtalsäure, wodurch die beiden Formeln I.

III. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NH)—CONH_2\\COOH\end{matrix}$ IV. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NH)—COOH\\CONH_2\end{matrix}$

und III. nur wahrscheinlich gemacht werden, da Phtalonsäure selbst mit alkal. Hypobromitlsg. in Phtalsäure übergeht.

Einw. von Phenylhydrazin auf Phtalonestersäure. Es ergibt sich in methylalkoh. Lsg. ein nach mehreren Tagen erstarrendes rotes Öl (F. 114°, aus Methylalkohol), das den F. des von HENRIQUES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 1610; C. **88**. 855) und dem Vf. dargestellten *Phtalazoncarbonsäureesters* (V.) (F. 113°) nicht änderte und als identisch mit ihm anzusehen ist. Daher besitzt Phtalonestersäure Formel I. und Iminophtalonaminsäure Formel III. (Monatshefte f. Chemie **25**. 391—96. 31/5. [18/2.] Wien, I. Univ.-Lab., und Prag, Lab. der deutschen Univ.) BLOCH.

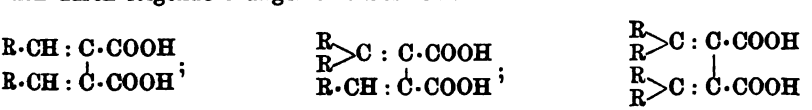
Hans Meyer, *Über isomere Ester von o-Aldehydsäuren.* Die Darstellungsmethode der Ester aus dem mittels Thionylchlorid gewonnenen Säurechlorid und dem betreffenden Alkohol (Monatshefte f. Chemie **22**. 782; C. **1901**. II. 1118) liefert bei Phtalaldehydsäure und Benzoylbenzoesäure mit den bekannten Estern nicht identische Prodd., sondern die Isomeren. Wahrscheinlich wird durch diese Methode bei der Pseudomerie fähigen SS., Aldehyd- und Ketonsäuren, die Darst. beider theoretischen Esterformen sich ermöglichen lassen. — Digeriert man *Mucobromsäure* bei 40—50° mit Thionylchlorid, dunstet im Vakuum ab, erwärmt den restierenden Sirup mit Methylalkohol u. neutralisiert die Chlf.-Lsg. mit Soda, so erhält man ein Öl, welches beim Stehen in der Kälte weifse Kristalle des *Pseudoesters* (I.), $C_5H_2O_3Br_2$, absetzt. Kp. 249—251°, wl. in W., sehr beständig; sein Dampf reizt die Schleimhäute heftig; liefert kein Oxim. — Das vom Pseudoester getrennte Öl ist der wahre *Mucobromsäuremethylester* (II.), farblose Fl. von angenehmem Geruch, Kp. 230—234°, ll. in W.; auch sein Dampf reizt die Schleimhäute stark; kann sich beim Stehen zum Pseudoester isomerisieren. —

I. $\begin{matrix}Br—C—C—OCH_3\\\quad\|\quad>O\\Br—C—CO\end{matrix}$ II. $\begin{matrix}Br—C—COH\\\quad\|\\Br—C—COOCH_3\end{matrix}$

Phtalaldehydsäuremethylester, $C_9H_8O_3$. Behandelt man die S. mit Thionylchlorid und Methylalkohol, so erhält man den *wahren Ester*, farbloses, schwach riechendes Öl, Kp. 220—222°; durch Kochen der S. mit Methylalkohol entsteht der isomere *Pseudoester*, Kp. 242—245°; merkwürdigerweise entsteht bei Zusatz einiger Tropfen konz. H_2SO_4 der fl., wahre Ester. In der Äthylreihe zeigt sich kein analoges Verhalten. *Phtalsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_3$. Der *wahre* Ester wird mittels Thionylchlorid erhalten, farbloses, fast geruchloses Öl, Kp. 240—243° unter schwacher Zers. zu Phtalaldehydsäureanhydrid und A. — Erhitzt man Phtalaldehydsäure mit A. und H_2SO_4, so entsteht der *Pseudoester*, geruchlose Nadeln (aus A.), Kp. 255—260°; das farblose Destillat erstarrt zu Kristallen vom F. 64°; läßt man die mit W. verriebenen Kristalle längere Zeit mit alkoholhaltigem W. stehen, so gehen sie in ein Öl über, das wahrscheinlich den wahren Ester enthält; mit W. auf 90° erhitzt, wird der Pseudoester verseift (Reinigungsmethode für Phtalaldehydsäure über den Pseudoester); der wahre Ester ist gegen W. sehr viel beständiger. — Als Nebenprod. erhält man beim Versetzen des mittels Thionylchlorid dargestellten Säurechlorids mit A. ein farbloses, schweres, zwischen 202 u. 210° schm. Kristallpulver, das sich mit W. bei 160° in Phtalaldehydsäure verwandelt u. wahrscheinlich eines der isomeren Anhydride dieser S. vorstellt. (Monatshefte f. Chemie **25**. 491—99. 30/6. [3/3.] Prag. Lab. der deutschen Univ.) BLOCH.

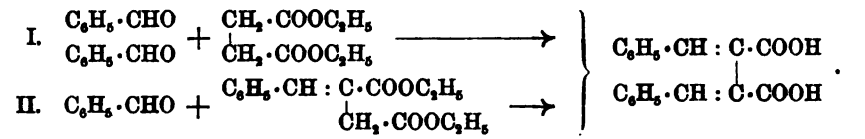
Hans Meyer, *Über Diäthylanthranilsäure*. Vf. unterbrach seine Arbeiten über die Alkylierung der Anthranilsäure wegen der Veröffentlichung von WILLSTÄTTER und KAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 401; C. **1904**. I. 941). — Jodäthyl wirkt auf Anthranilsäure nicht unter B. eines Esters (vgl. MICHAEL und WING, Journ. Americ. Chem. Soc. **1885**. 195), sondern eines bei 160° schm. Jodhydrats, welches mit Silberoxyd in *Diäthylanthranilsäure*, $C_{11}H_{15}O_2N$, übergeht; Kristalle aus Essigsäureanhydrid, F. 120—121°, ll. in W., A. und Eg.; reagiert neutral gegen KOH u. Phenolphtaleïn, bildet mit Basen keine Salze, mit HJ ein schwarzviolettes Perjodid (im Gegensatz zur Dimethylanthranilsäure), ist gegen Essigsäureanhydrid indifferent, liefert mit A. und Mineralsäuren (gleich Dimethylanthranilsäure) nur geringe Mengen, mit Thionylchlorid, A. und Sodalsg. quantitative Ausbeute an Ester; wird von Thionylchlorid wie ein Betain vollkommen aufgespalten (MEYER, „Analyse und Konstitutionsbestst. organ. Verbb.“; KIRPAL, Monatshefte f. Chemie **22**. 373; C. **1901**. II. 355); (auch *Cumalinsäure* wird durch Thionylchlorid in das Chlorid der Formylglutakonsäure übergeführt); das Jodhydrat und das bei 172° unter Zers. schm. Chlorhydrat geben mit Kalilauge nicht das Salz der halogenfreien S., sondern einen Körper $C_{11}H_{15}O_2NJK$ der nebenstehenden Formel; erst überschüssiges Silberoxyd zerlegt das Salz, wogegen das Chlorhydrat des Esters schon durch verd. Sodalsg. zerlegt wird. Vf. bezeichnet daher die Dialkylanthranilsäuren als *Pseudobetaine*. (Monatshefte f. Chemie **25**. 487—90. 30/6. [3/3.] Prag. Lab. der deutschen Univ.) BLOCH.

Hans Stobbe, *Butadiëndicarbonsäuren*. Seit längerer Zeit beschäftigt sich Vf. mit einer eingehenden Unters. aller derjenigen Butadiëndicarbonsäuren, deren Konstitution durch folgende 3 allgemeine Formeln:



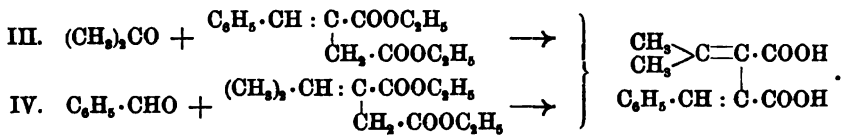
veranschaulicht wird. (R = Alkyl oder Aryl.)

Die disubstituierten Säuren der ersten Kategorie entstehen bei der Einw. von Aldehyden auf die Ester der Bernsteinsäure oder der γ-monosubstituierten Itakonsäuren, z. B. die *α,δ-Diphenylbutadiën-β,γ-dicarbonsäure* (*Dibensalbernsteinsäure;* vgl. STOBBE und KLÖPPEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2406; C. **94**. II. 676) nach folgendem Schema:

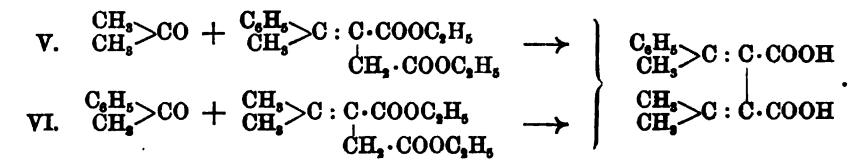


γ-Phenylitakonsäureester.

Die trisubstituierten Butadiëndicarbonsäuren der zweiten Kategorie erhält man durch Einw. von Ketonen auf die Ester einer monosubstituierten Itakonsäure oder durch Kondensation von Aldehyden mit disubstituierten Itakonsäureestern (Darst. der letzteren vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2312; LIEBIGs Ann. **282**. 280; **308**. 67; C. **93**. II. 967; **95**. I. 210; **99**. II. 611); z. B. die *α-Phenyl-δ,δ-dimethylbutadiëndicarbonsäure* aus Aceton und Phenylitakonsäureester oder aus Benzaldehyd und Dimethylitakonsäureester:



Die tetrasubstituierten Verbb. der dritten Kategorie endlich werden bei Einw. von Ketonen auf γ-disubstituierte Itakonsäureester gewonnen, z. B. die *α,α,δ-Trimethyl-δ-phenylbutadiëndicarbonsäure* aus Aceton und Methylphenylitakonsäureester oder umgekehrt aus Acetophenon und Dimethylitakonsäureester:



Vf. zeigt ferner das verschiedene Verhalten der Aldehyde und Ketone gegenüber den Verbb. vom Bernsteinsäure- und Itakonsäuretypus. A. Aldehyde und Bernsteinsäure, resp. deren Ester. Unter den Bedingungen der PERKIN-FITTIGschen Synthese in sauer Lsg. reagiert meist nur ein Mol. des Aldehyds mit einem Mol. der Bernsteinsäure unter B. von Parakonsäuren. Läfst man dagegen die Aldehyde auf Bernsteinsäureester bei Ggw. von Na-Äthylat nach CLAISENs Verf. einwirken, so erhält man α,δ-disubstituierte Butadiëndicarbonsäuren (siehe Gleichung I.) oder auch γ-monosubstituierte Itakonsäuren je nach der Natur des Aldehyds und je nach den Versuchsbedingungen. B. Ketone und Bernsteinsäure, resp. deren Ester. Während Ketone nach FITTIG in saurer Lsg. nicht mit Bernsteinsäure kondensiert werden können, gelingt dies bei Ggw. von Na-Äthylat, meist jedoch nur derart, dafs ein Molekül des Ketons mit einem Methylen des Säureesters in Rk. tritt. C. Aldehyde und Ketone mit Itakonsäureestern. Ähnliche graduelle Verschiedenheiten zwischen Aldehyden und Ketonen findet man in ihrem Verhalten zu Itakonsäureestern. Die Kondensation mit den Aldehyden erfolgt schnell u. glatt mit vorzüglicher Ausbeute, weit glatter

als mit Bernsteinsäureester (Gleichungen II. und IV.). Weniger leicht verlaufen die Rkk. mit Ketonen (Gleichungen III., V. und VI.).

Allgemeine Eigenschaften der Butadiëncarbonsäuren. Sie sind wl. in W. und den meisten anderen üblichen Lösungsmitteln, zeigen geringe Acidität und sind teils farblos, teils hellorange bis hellgelb, ebenso ihre Salze und Ester. Bei ihrem F. (gewöhnlich über 200°) zersetzen sie sich meist stürmisch unter B. ihrer Anhydride. $KMnO_4$ oxydiert zu Oxalsäure und zu denjenigen Aldehyden u. Ketonen, die zu ihrer direkten oder indirekten Synthese geführt haben. Gegen sd. Alkalilaugen sind sie sehr beständig; bei Reduktion mit Na-Amalgam entstehen unter Addition von 4 H-Atomen die entsprechenden Butandicarbonsäuren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2232—36. 11/6. [16/5.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

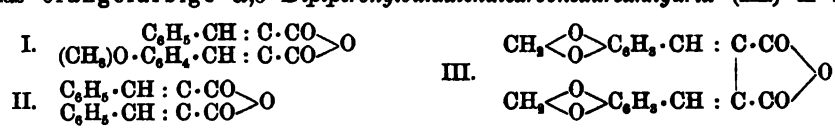
Hans Stobbe, *Die farbigen Anhydride der Butadiën-β,γ-dicarbonsäuren; ihr Verhalten gegen Licht und Wärme.* (II. Abhandlung über Butadiënverbindungen.) Die im vorstehenden Ref. erwähnten, synthetisch gewonnenen Butadiën-β,γ-dicarbonsäuren können leicht durch Einw. von Acetylchlorid anhydrisiert werden. Diese Anhydrisierung erfolgt auch beim Schmelzen der Säuren, zuweilen schon beim Kochen ihrer Lsgg. oder Suspensionen in W. Die Anhydride sind, soweit sie von arylsubstituierten Säuren stammen, gut kristallisierende, farbige Körper von zuweilen scharf ausgeprägtem *Pleochroismus*. Bisher wurden rote, orange, gelbe, gelbgrüne, sogar kongobraune mit prächtigem Metall- oder Cantharidenglanz dargestellt. Alle Anhydride sind sehr beständig gegen W. und Sodalsg. Durch Alkalilaugen werden sie langsam in die normalen, farblosen oder hellfarbigen *Salze der Dicarbonsäuren* verwandelt und zwar unter B. von sehr unbeständigen, teils dunkelfarbigen *Zwischenprodd.*, deren Nuancen ebenso wie die Farben der Anhydride in einem gewissen Zusammenhange zur Konstitution zu stehen scheinen, und deren Beständigkeit abhängig ist von der dissociierenden Wirkung des Lösungsmittels. In Piperidin lösen sich die Anhydride unter Wärmeentw. zu Salzen, mit konz. H_2SO_4 geben sie sehr charakteristische Färbungen.

Unter dem Einfluſs von *Licht* und *Wärme* werden sie teils dauernd, teils vorübergehend verändert, was einerseits von der Dauer der Belichtung oder der Dauer der Temperaturerhöhung, andererseits von dem Zustande des Anhydrides (fest oder in Lsg.) abhängt. Vf. wählt zur Erläuterung einige typische Fälle.

1. Vorgänge, hervorgerufen durch die Einw. des Lichts. Das im diffusen Tageslicht hellorange gefärbte *α-Anisyl-δ-phenylbutadiëndicarbonsäureanhydrid*(I.) wird nach kurzer Bestrahlung tiefbraun, um im diffusen Lichte allmählich wieder zu verblassen: ein Beispiel von *Phototropie* (vergl. W. MARKWALD, Z. f. physik. Ch. **30**. 140; C. **99**. II. 953; BILTZ, Z. f. physik. Ch. **30**. 527; C. **1900**. I. 87 und PABST, Dissert. Leipzig 1902). Bei öfterer Wiederholung der Insolation aber entsteht ein lichtgelbes, dem obigen isomeres Anhydrid, so daſs neben der ersten phototropen Umformung eine zweite Photoreaktion rein chemischen Charakters nebenherläuft. Vf. ist bei der Unters. der Isomeren, die entweder durch lange Insolation der feinst gepulverten, festen Anhydride oder besser durch Bestrahlung ihrer Lsgg. mit oder ohne Ggw. von Kontaktsubstanzen entstehen, zu Resultaten gelangt, die mit den jetzt gültigen Theorien über Konstitution u. Konfiguration organischer Verbb. nicht in Einklang zu bringen sind.

2. Vorgänge, bedingt durch Temperaturerhöhung. Das citronengelbe *Diphenylbutadiëndicarbonsäureanhydrid* (II.) färbt sich bis zu Temperaturen von 140—150° orange, wird aber beim Erkalten wieder citronengelb. Vf. schlägt für diese durch Wärme hervorgerufenen, vorübergehenden *Farbänderungen* den Namen „*Thermochromie*“ vor. Erhitzt man dagegen höher bis zum F. u. darüber, so entsteht teilweise ein farbloses, höher schm. Isomeres, wobei dauernde Veränderung,

d. h. eine chemische Rk. stattfindet. Ähnliche chemische Vorgänge erfolgen durch Kochen einiger anderer Anhydride in Fll. von genügend hohem Kp. So z. B. wird das orangefarbige *α,δ-Dipiperonylbutadiëndicarbonsäureanhydrid* (III.) in sd.



Naphtalinlsg. zuerst in ein scharlachrotes, später in ein hellgelbes Isomeres umgelagert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2236—40. 11/6. [30/5.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

Hans Stobbe und **Phokion Naoûm**, *Die Dibenzalbernsteinsäure.* (III. Abhandlung über Butadiënverbindungen.) Die bereits von STOBBE u. KLÖPPEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2405; C. **94**. II. 676) kurz erwähnte *Dibenzalbernsteinsäure* (*α,δ-Diphenylbutadiëndicarbonsäure*) kann entweder durch Einw. trockenen, alkoholfreien Na-Äthylats auf eine stark gekühlte, äth. Lsg. von Benzaldehyd (2 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) oder nach Verss. von **Karl Kautzsch** aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und *γ*-Phenylitakonsäureester in gut gekühlter alkoh. Äthylatlsg. dargestellt werden (vgl. S. 326, Gleichung I. und II.). Im ersteren Falle erhält man als Nebenprodd. noch Benzylalkohol, Benzoesäure, ein saures Harz, Phenylitakonsäure (zuweilen auch Phenylatikonsäure), eine S. $C_{17}H_{16}O_3$, deren Äthylester u. a. m., und man gewinnt aus diesem Gemisch die Dibenzalbernsteinsäure vorteilhaft über ihr swl. Ba-Salz. Die farblose S. kristallisiert aus H_2O in derben Prismen oder vierseitigen Blättchen, aus Eg. in spitzen Individuen oder sechsseitigen Täfelchen mit 1 Mol. Eg., aus Ä. in vierseitigen, schnell verwitternden Täfelchen mit 1 Mol. Kristalläther; F. 218° unter lebhafter Zers. und Gelbfärbung. Sie ist ll. in A., Aceton und Essigester, zwl. in Ä., swl. in PAe., Bzn. und CS_2; l. in ca. 7000 Tln. k. und 1000 Tln. sd. Chlf., in ca. 500 Tln. sd. und 2500 Tln. k. Bzl. und 500 Tln. sd. W. In konz. w. H_2SO_4 löst sie sich mit dunkelviolettroter Farbe; aus dieser Lsg. wird durch H_2O ein gelbroter Nd. gefällt. — *Salze:* Na-Salz, $C_{18}H_{12}O_4Na_2 + H_2O$, lange Nadeln (aus 30%ig. A.), ll. in H_2O, swl. in 90%ig. A. — Ag-Salz, $C_{18}H_{12}O_4Ag_2$, feiner, swl. Nd. — Ba-Salz, $4C_{18}H_{12}O_4Ba + 7H_2O$, silberglänzende Blättchen. — Piperidinsalz, $C_{18}H_{14}O_4(C_5H_{11}N)_2$, milchig-trübe Wärzchen (aus A. + Ä.), F. 181—182° unter lebhafter Zers.; ll. in W., A. u. Chlf., zwl. in CS_2, swl. in Ä., Bzl. und PAe.

Diäthylester, $C_{18}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, farblose Prismen (aus Ä. oder PAe.), F. 110,5°; wird beim Belichten seiner jodhaltigen Benzollsg. in den Ester der Isodibenzalbernsteinsäure umgelagert. — *Dibenzalbernsteinsäureanhydrid*, $C_{18}H_{12}O_3$, citronengelbe, trikline Kristalle, F. 203—204°; ll. in Chlf. und sd. Bzl., zl. in Eg., swl. in Ä., PAe. und CS_2. Es ist sehr beständig gegen sd. W. und h. Sodalsg., l. in wss. oder alkoh. NaOH; mit Piperidin entsteht unter Wärmeentw. das farblose Salz der S. — Die Einw. von $KMnO_4$ auf Dibenzalbernsteinsäure in alkal. Lsg. zeigte, daſs nur der dritte Teil der S. zu Oxalsäure oxydiert worden war; durch Alkali wird die S. auch nach längerem Kochen kaum zersetzt.

Die als Nebenprodd. bei der Rk. von Benzaldehyd auf Bernsteinsäureester auftretenden indifferenten Stoffe bestanden neben Benzylalkohol hauptsächlich aus dem Äthylester einer Monocarbonsäure, $(C_{16}H_5O)COOH$, der aus leichtsd. PAe. in bei 48—50° schm. Krusten kristallisiert. Dieser Ester $C_{19}H_{20}O_3$ (ll. in den üblichen organischen Fll.) gibt bei der Verseifung mittels 10%ig. NaOH und Zerlegung des in Nadeln kristallisierenden Na-Salzes die *Säure* $C_{17}H_{16}O_3$; durchsichtige Nadeln (aus viel W. oder Bzl.), F. 170—171°. — Ca-Salz, $(C_{17}H_{15}O_3)_2Ca$, l. in W. — Ba-Salz,

$(C_{17}H_{15}O_3)_2Ba + H_2O$, warzenförmige Aggregate. Diese S. ist identisch mit derjenigen S., die neben Phenylitakonsäure und Benzoesäure als saures Nebenprod. bei Darst. der Dibenzalbernsteinsäure isoliert werden konnte. Sie besitzt dieselbe empirische Formel und denselben F. wie die von M. T. KLOBB (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **17**. 411; C. **97**. I. 1024) und THIELE (LIEBIGs Ann. **306**. 186; C. **99**. II. 47) beschriebene α-Phenacylhydrozimtsäure, zeigt aber ein wesentlich anderes Verhalten. Ob ihr die Formel einer ungesättigten Oxysäure zukommt, hat sich noch nicht feststellen lassen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2240—49. 11/6. [30/5.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

Hans Stobbe, *Thermochromie des Dibenzalbernsteinsäureanhydrids.* (4. Abhandlung über Butadiënverbindungen.) Das in dem vorhergehenden Referat beschriebene, bei gewöhnlicher Temperatur citronengelbe *Dibenzalbernsteinsäureanhydrid* wird hellgelb beim Abkühlen und orange bis braun beim Erwärmen, besitzt also im hohen Grade thermochrome Eigenschaften. Vf. gibt verschiedene diesbezügliche Verss. an, die bei Temperaturen von —80°, —195° und +160° ausgeführt wurden (vgl. Original). Wie bereits auf S. 327 erwähnt ist, muſs das Erwärmen schnell ausgeführt werden, da das Anhydrid bei längerem Erhitzen auf Temperaturen über 100° Veränderungen erleidet. Daſs sich diese thermochromen Zustandsänderungen nur an der festen Substanz und nicht im gelösten Zustande vollziehen, hat Vf. bewiesen, indem er Anhydridlsgg. in Fll. hergestellt hat, die bei einer höheren Temperatur sieden, als bei welcher die Farbänderung der festen Substanz beginnt, oder bei der sie ihr Maximum erreicht (Bzl., Anisol, Phenetol). Immer wurde konstatiert, daſs die Farbe gleich konz. kalter u. siedender Lsgg. die gleiche war. Dasselbe gilt für Lsgg. in eben geschmolzenem und in sd. Naphtalin.

Auch das Mol.-Gew. des gel. Anhydrids erleidet keine Veränderung bei verschieden hohen Temperaturen. Es wurde von **Victor von Vigier** in Fll. von möglichst verschiedenem Kp., nämlich in Chlf. u. in Naphtalin, bestimmt. Dibenzalbernsteinsäureanhydrid war in beiden Fällen monomolekular. Über die Phototropie des Anhydrids und über sein Verhalten gegen Kanal- und Kathodenstrahlen soll später berichtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2465—68. 25/6. [13/6.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

Frederick Belding Power u. **Frank Tutin**, *Eine linksdrehende Modifikation des Quercits.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1904**. I. 1604.) Die Isolierung des *l-Quercits* aus den Blättern von Gymnema sylvestre geschah durch Extraktion derselben mit h. A. und Reinigung dieses Extrakts mit Hilfe von W., H_2SO_4 und Pb-Acetat. l-Quercit kristallisiert aus W. in farblosen Prismen, aus A. in farbl. Nadeln, ist ll. in W., swl. in A. u. zeigt in W. $[\alpha]_D = -73{,}9°$ ($c = 4{,}035$). — *Pentacetyl-l-quercit* ist ll. in A., Ä., Bzl., wl. in PAe., unl. in W. u. kristallisiert aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6; die benzolhaltige Verb. schm. bei 87—97°. — *Pentabenzoyl-l-quercit* scheidet sich aus alkoh. Lsg. amorph aus u. schm. dann bei 133°; aus A. + PAe. + Essigester wird es in nadelförmigen, 1 Mol. C_2H_6O enthaltenden Kristallen gewonnen, die lufttrocken bei 116°, nach mehrstündigem Trocknen bei 100° aber bei 148° schm. (J. Chem. Soc. London **85**. 624—29. 31/5. London EC. The Wellcome Chemical Research Laboratories.) HENLE.

Frederic Herbert Lees, *Einige Derivate des Umbellulons.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1904**. I. 1607.) Durch Erhitzen von Umbellulondibromid unter vermindertem Druck wurde neben dem ungesättigten Bromketon $C_{10}H_{13}OBr$ und Dibromdihydroumbellulon noch ein cymolartig riechender *Kohlenwasserstoff*

$C_{10}H_{14}$ erhalten: farblose Fl., Kp. 175—177°; seine B. erklärt sich durch die Annahme, daſs dem verwandten Umbellulon geringe Mengen einer Substanz von der Zus. $C_{10}H_{16}O$ beigemischt waren. — Das *ungesättigte Bromketon* $C_{10}H_{13}OBr$ ist ein hellgelbes Öl, welches eine Lsg. von Br in Chlf. sofort entfärbt; das gesättigte *Keton* $C_{10}H_{16}O$ ist eine fast farblose Fl. von pulegonartigem Geruch. — Sowohl Dibromdihydroumbellulon, wie Bromdihydroumbellulon tritt mit Hydroxylamin nicht in Rk.; Bromdihydroumbellulon ist ll. in A., Chlf., PAe. und kann mit Chlf. u. Br gekocht werden, ohne letzteres zu entfärben. — Das *Lakton* $C_9H_{12}O_2$ ist eine fast farblose Fl. von angenehmem Geruch, sd. bei 217—221° und verwandelt sich beim Digerieren mit konz. Barytlauge in ein in W. sll., hartes, weiſses Ba-Salz von der Zus. $Ba(C_9H_{13}O_2)_2$. (J. Chem. Soc. London **85**. 639—46. 31/5. London EC. The Wellcome Chemical Research Laboratories.) HENLE.

E. Wedekind u. **K. Greimer**, *Kritische Studien über die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Menthol.* Es sind bisher 4 Mentholformaldehydverbb. beschrieben worden, 1. der Methylendimenthyläther von BROCHET (C. r. d. l'Acad. des **128**. 612), 2. der Chlormethylmenthyläther von WEDEKIND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 813; C. **1901** I. 1050), 3. Mentholformaldehydverbb., die durch Auflösen von Formaldehydgas oder von Trioxymethylen in verflüssigtem Menthol entstehen sollen, Patentanmeldung DRP. 8876, Klasse 12o, und 4. eine Mentholformaldehydverb. $C_{10}H_{19}\cdot O\cdot CH_2OH$ oder $C_{11}H_{22}O_2$, die aus Menthol und wss. Formaldehydlsg. durch Kochen mit verd. HCl sich bilden soll, DRP. nach Anmeldung St. 7278 Klasse 12o. Vff. weisen nach, daſs die unter 4. genannte Verb. nicht besteht, sondern eine Mischung von 2—3% Menthylchlorid, 3—6% Chlormethylmenthyläther, 31—44% Menthol u. 51—60% Methylendimenthyläther ist. Daſs bei dem unter 3. erwähnten Verf. keine neue Verb. entsteht, sondern nur ein Gemenge vorliegt, zeigt der einfache Vers., daſs in der wss. Emulsion sämtliches Formalin als freier ungebundener Formaldehyd quantitativ bestimmbar war. Es sind daher der Methylendimenthyläther $CH_2(OC_{10}H_{19})_2$, F. 57° und der Chlormethylmenthyläther, Kp_{16}. 160—162° die einzigen mit Sicherheit bekannten Mentholformaldehydverbb. (Z. f. angew. Chem. **17**. 705—11. 27/5. [März.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab., u. Dresden. Chem. Lab. LINGNER.) WOY.

William Henry Perkin jun., *Versuche über die Synthese der Terpene. Teil I. Synthese des Terpins, i-Terpineols und Dipentens.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1904**. I. 1604.) *cis-δ-Oxyhexahydro-p-toluylsäure* kristallisiert aus h. W. in farblosen Blättchen und ist ll. in Ä. und h. W.; ihr Lakton, $C_8H_{12}O_2$, Blättchen aus PAe., F. 69—70°, besitzt einen durchdringenden, thymolartigen Geruch. — *δ-Bromhexahydro-p-toluylsäure*, Nadeln aus PAe., erweicht bei 122°, schm. bei ca. 126° und ist ll. in A., sd. PAe., wl. in k. PAe., fast unl. in W. — *Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure*, Nadeln aus W., erweicht bei 95°, schm. bei 99—100°, ist swl. in W., ll. in Essigsäure und wird durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 zu *β*-Toluylsäure oxydiert; *Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäureäthylester*, $C_{10}H_{16}O_2$, welcher durch Digerieren der S. mit H_2SO_4 und A. auf dem Wasserbade zu gewinnen ist, ist ein farbloses, unangenehm riechendes Öl vom Kp_{100}. 155—157°. — Unterwirft man Δ^3-Tetrahydro-p-toluylsäure bei —10° der Einw. von Br in Chlf.-Lsg., so entsteht *γ,δ-Dibromhexahydro-p-toluylsäure*, $\overline{CH_2\cdot CH_2\cdot CBr(CH_3)\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH}\cdot CO_2H$, Platten aus Ameisensäure (D. 1,22), F. ca. 104°. — Zwecks Identifizierung des synthetischen Terpineols wurde das Phenylurethan u. das Nitrosochlorid, $C_{10}H_{18}O\cdot NOCl$, dargestellt; letzteres wird erhalten durch Hinzufügen von HCl zu einer Mischung von Terpineol mit Eg. und Isoamylnitrit unter Kühlung und schm. nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 120—122°.

Bei Einw. von **Mg-Methyljodid** auf δ-Ketohexahydrobenzoesäureäthylester bilden sich neben cis-δ-Oxyhexahydro-p-toluylsäure *Oxyisopropyl-p-ketohexamethylen*, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot C(CH_3)_2(OH)$, zähes, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl vom Kp_{100}. 177—180°, u. *Isopropenyl-p-ketohexamethylen*, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot C(CH_3) : CH_2$, pfefferminzartig riechendes Öl vom Kp. 184—186°. Unterwirft man letztgenannte Verb. in äth. Lsg. der Einw. von Mg-Methyljodid, so erhält man das von Stephan und Helle (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2147; C. **1901**. I. 1008; **1902**. II. 279) beschriebene *$\Delta^{8(9)}$-Menthenol-(1)*, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH} \cdot C(CH_3) : CH_2$, Kp_{60}. 125—127°. (J. Chem. Soc. London **85**. 654—71. 31/5. Manchester. Owens College.) Henle.

Martin Onslow Forster, *Isonitrosokampfer*. Der unbeständige *Isonitrosokampfer* vom F. 114° (J. Chem. Soc. London **83**. 514; C. **1903**. I. 1136. 1353) entsteht auch bei Einw. von Na u. Amylnitrit auf Kampfer u. verwandelt sich bei der Behandlung mit Benzoylchlorid in Pyridinlsg. in das gelbe Benzoylderivat vom F. 105 bis 106°, wogegen das farblose Benzoylderivat vom F. 136° in ähnlicher Weise aus dem beständigen Isonitrosokampfer (F. 152°) gebildet wird. Ferricyankalium oxydiert beide Formen zu einem unbeständigen, in Alkalien unl. *Peroxyd*, $C_{20}H_{28}O_4N_2$; da der niedriger schmelzende Isonitrosokampfer zuerst angegriffen wird, so kann die isomere Verb. von ihm getrennt werden durch Verwendung ungenügender Mengen des Oxydationsmittels. Der bei Einw. von CH_3J auf Isonitrosokampfer in Ggw. von Ag_2O sich bildende *Isonitrosokampfer-O-methyläther*, $C_{11}H_{17}O_2N$, kristallisiert in rechteckigen Platten, hat F. 107°, $[\alpha]_D$ = +197,7° und wird durch Reduktion in Aminokampfer, durch Hydrolyse in α-Kampfernitrilsäure verwandelt; sein Oxim, $C_{11}H_{18}O_2N_2$, schm. bei 188° und hat $[\alpha]_D$ = −95,3°.

Isonitrosokampfer-N-methyläther, $C_{11}H_{17}O_2N$, der gleichzeitig mit dem O-Isomeren gebildet wird, wenn CH_3J auf in alkoh. Kali gel. Isonitrosokampfer einwirkt, ist ein blafsgelbes, bei der Dest. sich zers. Öl u. hat $[\alpha]_D$ = +279,8°. Verd. Säuren und Alkalien hydrolysieren diese Substanz zu Kampferchinon u. β-Methylhydroxylamin; Reduktion mit Zn und Essigsäure ergibt Methylaminokampfer; Hydroxylamin liefert Isonitrosokampfer und Kampferchinon-β-dioxim; Phenylhydrazin reagiert unter B. von Kampferchinonphenylhydrazon. — Bei der Zers. sowohl des farblosen, wie des gelben Benzoylisonitrosokampfers am Licht entstehen Benzoesäureanhydrid und α-Kampfernitrilsäureanhydrid. — Molekulargewichtsbestst. zeigen keinen Unterschied zwischen den beiden isomeren Benzoylderivaten an. — Das Acetyl-α-dioxim des *Kampferchinons* schm. bei 148—149°, das Dibenzoyl-α-dioxim bei 153°, das Diacetyl-β-dioxim bei 119°, das Dibenzoyl-β-dioxim bei 189°, das Benzoyl-γ-dioxim bei 172°, das Dibenzoyl-γ-dioxim bei 159°. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 138. 11/6. [2/6.*].) Henle.

Allen Neville und **Robert Howson Pickard**, *Studien über optisch aktive Carbimide. Teil I.* Da von optisch aktiven Carbimiden anzunehmen war, dafs sie sich mit Erfolg für die Spaltung synthetisch gewonnener Alkohole und Amine mit asymmetrischen C-Atomen verwenden lassen würden, so wurde die Darst. einiger solcher Verbb. in Angriff genommen. — Erhitzt man eine Lsg. von Bornylamin in PAe. mit Na-Dicarbonat und Chlorkohlensäureester, so resultiert *Bornylcarbaminsäureäthylester*, $C_{16}H_{17} \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, prismatische Kristalle aus PAe. F. 89°, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln, $[\alpha]_D$ = +6,43° in Chlt. (0,5635 g in 25 ccm Lösung), = +4,96° in Bzl. (0,3775 g in 25 ccm Lösung); bei der Destillation mit P_2O_5 unter vermindertem Druck verwandelt sich diese Verbin-

dung in *Bornylcarbimid*, $C_{10}H_{17}\cdot N:CO$, weifse, kristallinische M., F. 69°, Kp_{14}. 114 bis 116°, $[\alpha]_D = +49{,}14°$ in Bzl. (0,29 g in 25 ccm Lsg.) (vgl. FORSTER und ATTWELL, Proceedings Chem. Soc. **20**. 91; C. **1904**. I. 1605). — Beim Erhitzen von Bornylcarbimid mit H_2O entsteht *Dibornylcarbamid*, $CO(NH\cdot C_{10}H_{17})_2$, Nadeln aus wss. A., die unterhalb 290° nicht schm., aber bei etwas höherer Temperatur sublimieren, unl. in W., zl. in Ä., h. A., $[\alpha]_D = +32{,}12°$ in Chlf. (0,2724 g in 25 ccm Lsg.) — Neobornylamin liefert mit Chlorkohlensäureester *Neobornylcarbaminsäureäthylester*, $C_{10}H_{17}\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5$, weifse Substanz, F. 36°, l. in organ. Lösungsmitteln, unl. in W., $[\alpha_D] = -9{,}63°$ in Bzl. (0,5189 g in 25 ccm Lsg.); bei der Dest. dieses Körpers mit P_2O_5 bildet sich ein uneinheitliches Neobornylcarbimid, dessen Unters. noch aussteht.

Erhitzt man eine Lsg. von Menthylamin (aus käuflichem Menthon vom $[\alpha]_D$ = ca. −27°) in PAe. mit Na-Dicarbonat u. Chlorkohlensäureester, destilliert den resultierenden rohen Menthylcarbaminsäureäthylester unter vermindertem Druck mit P_2O_5 und unterwirft das Reaktionsprodukt der fraktionierten Dest. im Vakuum, so erhält man *l-Menthylcarbimid*, $C_{10}H_{19}\cdot N:CO$, farblose, lichtbrechende Fl., Kp_{10-12}. 108 bis 110°, $[\alpha]_D = -54{,}79°$ in Bzl. (0,5544 g in 25 ccm Lsg.). — Beim Erhitzen mit CH_3OH liefert diese Verb. *l-Menthylcarbaminsäuremethylester*, $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2CH_3$, Nadeln aus PAe., F. 53°, l. in organ. Lösungsmitteln, $[\alpha]_D^{16} = -74{,}29°$ in Chlf. (0,784 g in 25 ccm Lsg.); analog entstehen *l-Menthylcarbaminsäureäthylester*, $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2C_2H_5$, prismatische Kristalle aus wss. A., F. 59°, l. in organ. Lösungsmitteln, $[\alpha]_D^{21} = -69{,}43°$ in Chlf. (0,5131 g in 25 ccm Lsg.), und *l-Menthylcarbaminsäurepropylester*, $C_{10}H_{19}\cdot NH\cdot CO_2C_3H_7$, Nadeln aus PAe., F. 57°, $[\alpha]_D = -68{,}56°$ in Chlf. (0,5889 g in 25 ccm Lsg.). — Durch Erhitzen mit H_2O wird l-Menthylcarbimid verwandelt in *Di-l-menthylcarbamid*, $CO(NH\cdot C_{10}H_{19})_2$, Nadeln aus wss. A., F. 258°, unl. in W., zl. in A.; Ä., ll. in Chlf., $[\alpha]_D = -91{,}75°$ in A. (0,4128 g in 25 ccm Lsg.). (Proceedings Chem. Soc. **20**. 114. 14/5. [5/5.*]; J. Chem. Soc. London **85**. 685—90. 31/5. Blackburn. Technical School.) HENLE.

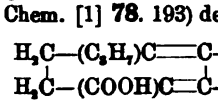
J. W. Brühl u. **H. Schröder**, *Physikochemische Untersuchungen der Kampfocarbonsäure, ihrer Salze, Ester und Estersalze.* Kryoskopische und ebullioskopische Verss. zeigten, dafs die *Kampfocarbonsäure*, wie dies ihrem chemischen Verhalten entspricht, in Bzl. u. in Ä.-Lsg. im wesentlichen in bimolarer, in W. u. Alkoholen dagegen in monomolarer Form vorhanden ist. — Ihre *Ester* erwiesen sich in sd. Bzl. als monomolar; sie sind aber wahrscheinlich auch in alkoh. Medien und in ungel. Zustande nicht associiert. — Die Na-Salze der Ester erscheinen in sd. Ä. u. Bzl. tri- bis tetramolar; in Methylalkohol dagegen sind sie garnicht associiert, vielmehr weitgehend ionisiert. — Ein ursächlicher Zusammenhang zwischem dem Mol.-Gew. der genannten Verbb. in den verschiedenen Solvenzien und dem Auftreten, bezw. Ausbleiben der $FeCl_3$-Rk. war nicht nachzuweisen. — In Bzl. u. Ä. zeigen weder die Kampfocarbonsäure, noch deren Salze und Estersalze ein merkliches elektrisches Leitvermögen; in absol. Methylalkohol ist aber die Leitfähigkeit der Na-Salze der Kampfocarbonsäure u. ihres Methylesters von der Gröfsenordnung derjenigen gewöhnlicher Salze. — Die Selbstverseifung der Kampfocarbonsäureestersalze in wss. Lsg. wurde zeitlich verfolgt; hierbei zeigte es sich, dafs die Verb. $C_{10}H_{14}ONa\cdot CO_2CH_3$ schon innerhalb 1 Stde. zu mehr als 70% verseift wird, während das Salz $C_{10}H_{14}ONa\cdot CO_2C_5H_{11}$ in Methylalkohol von 17° völlig unverändert bleibt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2512—24. 25/6. [17/6.] Heidelberg.) STELZNER.

Frederick Belding Power u. **Frederic Herbert Lees**, *Die Bestandteile des ätherischen Öles des kalifornischen Lorbeers.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1904**. I. 1607.) *Semicarbasidodihydroumbellulonsemicarbazon* kristallisiert aus

A. in Nadeln, aus h. W. in Würfeln vom F. 217° unter Gasentw. und ist ll. in h. W.; *Hydroxylaminodihydroumbellulonoxim* wurde nur als harte, amorphe, schwach grünlich gefärbte M. erhalten und ist ll. in verd. Säuren und Alkalien. (J. Chem. Soc. London **85**. 629—39. 31/5. London EC. The Wellcome Chemical Research Laboratories.) HENLE.

R. Ditmar, *Über eine Aufspaltung des Kautschukkolloidmoleküls und Umwandlung in einen cyklischen Kohlenwasserstoff.* Die Vorpräparation des Rohpara geschah derart, daſs 50 g fein geschnittenes Prod. mit ½ l Aceton 1 Tag lang gekocht, filtriert, neuerdings mit Aceton gekocht und diese Operationen so oft wiederholt wurden, bis das Aceton farblos blieb u. keinen Rückstand hinterlieſs. Der acetonunlösliche Teil wurde mehrmals mit verd. KOH extrahiert, mit destilliertem W. gekocht, bis dieses nichts mehr aufnahm, u. dann im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz und zu der für *trockenen Kautschuk* charakteristischen Braunfärbung u. Durchsichtigkeit stehen gelassen; das so erhaltene Prod. ist ll. in Chlf., CS_2, Bzl., Terpentinöl, Naphtalin, fetten und äth. Ölen, den trockenen Destillationsölen des Kautschuks, geschmolzenem Paraffin, h. Benzaldehyd und Chinolin (in beiden letzten auch der Rohpara selbst). Als fein verteilte weiſsliche M. gewinnt man ihn durch Filtration der Paraffinschmelze, Lösen der Schmelze in Aceton und Filtration durch einen warmen Goochtiegel.

Oxydiert man die verschiedensten Sorten, sowie den vorpräparierten Kautschuk, mit Salpetersäure wechselnder Konzentration (am besten roter, rauchender HNO_3 unter Kühlung mit kaltem W.) und filtriert das Prod. der Einw. in W., so erhält man gelbe, nicht kristallisierende Flocken der einbasischen *Säure* $C_{10}H_{12}N_2O_6$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1401; C. **1902**. I. 1103); l. in Eg., Aceton u. Chinolin, fällt aus diesen Lsgg. mit Ä. aus; wiederholte Lsg. u. Fällung führen wahrscheinlich zu einem in Essigester unl. rotbraunen Polymerisationsprod. (vgl. WEBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 779; C. **1900**. I. 859). Das *Strychninsalz* und die Alkalisalze sind granatrot, die Alkalisalze ll. in W., unl. in Aceton, A. und Essigester. — Beim Erhitzen der S. mit Na und Methylalkohol bis zur Hellbraunfärbung findet nicht Reduktion, sondern Esterifizierung statt. *Methylester*, $C_{11}H_{14}O_6N_2$; mit Essigsäureanhydrid bis vor Eintritt der Braunfärbung gekocht, erhält man das *Acetylderivat* $C_{12}H_{14}O_7N_2$, orangerotes Pulver, F. 72°, l. in A. und Aceton, unl. in Ä., mit $SnCl_2$ u. HCl eine dunkelbraune, pulverige *Verb.* $C_{10}H_{16}O_2N_2$. Die Ausgangssäure enthält demnach (vgl. LIMPRICHT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 35; J. f. pr. Chem. [1] **78**. 193) den N in Form zweier NO_2-Gruppen, welche zu NH_2-Gruppen reduziert werden. Sie läſst sich ungezwungen als eine *Dinitrodihydrocuminsäure* (s. nebensteh. Formel) mit 5,6- oder 3,6-Stellung der Nitrogruppen ableiten. — Die von SCHWANERT (LIEBIGs Ann. **128**. 123) und KACHLER beschriebenen N-freien Prodd. der Oxydation des Kautschuks durch HNO_3 konnten vom Vf. niemals erhalten werden. (Monatshefte f. Chemie **25**. 464—74. 30/6. [4/2.].) BLOCH.



Rudolf Ditmar, *Zur Chemie des Kautschuks und seiner Destillationsprodukte.* Die *Salpetersäurereaktion des Kautschuks* scheint nicht so spezifisch für dieses Naturprod. zu sein, wie man früher annahm; sie führt bekanntlich (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1401; C. **1902**. I. 1103; vgl. auch C. O. WEBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35. 1948; C. **1902**. II. 136; HARRIES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3265; C. **1902**. II. 1257) schlieſslich zu einem gelben, in W. unl., in Alkalien l. Körper, $C_{10}H_{12}O_6N_2$, in welchem Vf. eine *5,6-Dinitro-2,3(5)-dihydrocuminsäure* vermutet. — Ein hiermit identisches oder doch sehr ähnliches Prod. erhält man auf gleichem Wege auch aus dem *Sesquiterpen* $C_{15}H_{24}$, das WALLACH (LIEBIGs Ann. **238**. 87) aus einer

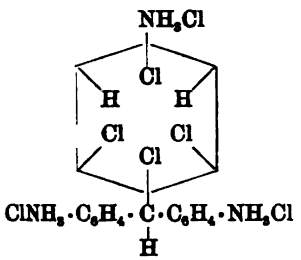
ganzen Reihe von äth. Ölen isoliert hat. — Um zu prüfen, wie weit sich die Sesqui-, Di- und Polyterpene analog verhalten, hat Vf. auch das „*Kautschukin*", das sich beim trocknen Destillieren von Kautschuk bildet, der Einw. von HNO_3 unterworfen. — Als er $^1/_2$ kg Rohparakautschuk trocken destillierte, konnte er 5 Fraktionen auffangen: 1. Kp. 35—70°; sehr flüchtig, wasserklar, leicht beweglich (Isoprenfraktion); 2. Kp. 70—150°; wenig flüchtiges, gelbliches Öl; 3. Kp. 150—200°; bräunliche Fl. (Dipentenfraktion); 4. Kp. 200—300°; dunkelbraunes Öl (Hevenfraktion); 5. Kp. oberhalb 300°; schwarzbraunes Öl (Diterpen- u. Polyterpenfraktion). — Es zeigte sich, daſs sich die einzelnen Fraktionen gegen HNO_3 verschieden verhalten, u. daſs konz. und rote rauchende HNO_3 nicht gleichartig einwirken, wenn auch das Endprod. das gleiche ist. Die Fraktionen I—IV lieferten Harze, V dagegen eine Lsg., die beim Eingieſsen in W. reichliche Mengen der Dinitrosäure abschied. Aus dem Harz von III lieſsen sich 0,1 g, aus dem Harz von IV 0,8 g der Verb. $C_{10}H_{12}O_6N_2$ isolieren. Konz. HNO_3 färbt die Fraktionen erst rot, dann braun, später dunkel, und schlieſslich tritt eine heftige Rk. ein, die bei I—IV zu Harzen führt, während bei V eine Lsg. entsteht; rote rauchende HNO_3 bewirkt die gleiche Umwandlung, doch ohne Farbenerscheinungen. — Fügt man zu einer Kautschuklsg. in Chlf. 1 Tropfen konz. H_2SO_4, so zeigt sich, unter Entw. von SO_2, eine charakteristische, blutrote Färbung, die auf Zusatz von W. verschwindet; auch die in Eg., Chlf. oder Essigester gel. Kautschukinfraktionen geben diese Färbung. — Das *Polyprendihydrochlorid*, $C_{10}H_{18}Cl_2$, das nach WEBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 789; C. **1900**. I. 859) schon bei 40° HCl abspaltet, dürfte mit dem bei 46° schm. Dichlorhydrat gleicher Zus. identisch sein, das BOUCHARDET (C. r. d. l'Acad. des sciences **89**. 1117; C. **80**. 114) aus einem KW-stoff $C_{10}H_{16}$ gewann, welchen er durch trockne Dest. von aus Isopren polymerisiertem Kautschuk erhalten hatte. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2430—34. 25/6. [8/6.] Graz.) STELZNER.

Jules Schmidlin, *Die polysäurigen Salze der Rosaniline.* Die von A. W. HOFMANN beschriebenen braunen dreisäurigen Salze enthalten, wie Vf. gefunden hat, noch gel. HCl, welche sie verlieren, wenn man sie einen Monat lang im Vakuum über KOH liegen läſst. Hierdurch werden die Trichlorhydrate des Rosanilins, Pararosanilins und Hexamethylpararosanilins vollkommen beständig, schwarz und geruchlos. Im Widerspruch mit der sich in den meisten Lehrbüchern findenden Angabe, daſs die Entfärbung der Lsgg. der einsäurigen Salze der Rosaniline auf die B. zwei- und dreisäuriger Salze zurückzuführen ist, lösen sich die vom Vf. dargestellten Salze in W. u. A. sämtlich mit der gleichen Farbe, wie die einsäurigen Salze, so daſs die Farbstoffeigenschaften durch die völlige Sättigung aller basischen Funktionen des Moleküls in keiner Weise verringert worden sind. Aus der absol.-alkoh. Lsg. scheidet sich das Trichlorhydrat unverändert wieder ab.

Sättigt man Fuchsin bei gewöhnlicher Temperatur u. unter n. Druck mit HCl, so erhält man einen roten Körper, dessen Zus. die eines Pentachlorhydrats übersteigt. Bei niedrigerer Temperatur absorbiert das rote Prod. noch weiter HCl, wird orangegelb u. bei —70° strohgelb, wobei der HCl-Gehalt dem eines Zwischenprod. zwischen Hexa- und Heptachlorhydrat entspricht. Bei sehr niedriger Temperatur, z. B. in fl. Luft, wird die Entfärbung unter weiterer HCl-Absorption eine vollständige. — Das von ROSENSTIEHL beschriebene Tetrachlorhydrat ist kein einheitlicher Körper. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1508—10. [13/6.*].) DÜSTERB.

Jules Schmidlin, *Salzsäureadditionsprodukte der Rosanilinsalze; ihre Dissociation, Thermochemie und Konstitution.* Das im vorst. Ref. erwähnte, bei der Temperatur der flüssigen Luft erhaltene weiſse Salzsäureadditionsprod. des Pararosanilins bleibt im Rohr bei gewöhnlicher Temperatur nicht weiſs, sondern färbt

sich infolge eintretender Verflüssigung gelb. Läfst man die HCl aus dem Rohr entweichen, so sieht man nacheinander die gelbe, orangegelbe, rote, braune und schwarze Farbe wiederkehren, und beim Erhitzen geht auch das schwarze Trichlorhydrat in das in W. ohne Rückstand l. Monochlorhydrat über. Diese Umwandlung ist also vollkommen umkehrbar. — In der Hoffnung, die sich bei der Anlagerung von HCl an das Trichlorhydrat bildenden chemischen Körper durch ihren Dissociationsdruck charakterisieren zu können, bestimmte Vf. diesen Wert, fand aber nur beim Trichlorhydrat einen festen Dissociationsdruck. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in dem gleichzeitigen Auftreten einer zweiten Phase, nämlich derjenigen der festen Lsg. von HCl im Trichlorhydrat. Bei der Einw. der HCl auf das Trichlorhydrat findet zunächst eine einfache Auflösung von HCl statt, und erst wenn die Lsg. eine gewisse Konzentration erreicht hat, wird das Mol. von der HCl angegriffen. Dementsprechend entwickelt das erste Mol. HCl bei der Anlagerung an das Trichlorhydrat nur die Hälfte der Wärme, wie das zweite.



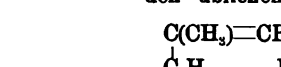
Die weifsen Salzsäureadditionsprodukte des Pararosanilins und Hexamethylpararosanilins entsprechen einer Absorption von 8 Mol. HCl. Da man annehmen kann, dafs etwa 1 Mol. HCl in gel. Form vorhanden ist, wären die weifsen Prodd. als Heptachlorhydrate zu betrachten. Dieses weifse Heptachlorhydrat faßt Vf. als ein Derivat des Hexahydrobenzols auf gibt ihm die Formel eines *Trichlorhydrats des Tetrachlorcyklohexanrosanilins*. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1615—17. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

Heinrich Wieland und **Siegfried Bloch**, *Über Dibenzoyldiazomethan*. Beim Studium der Einw. nitroser Gase auf *Dibenzoylmethan*, $(C_6H_5CO)_2CH_2$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1524; C. **1904**. I. 1608) beobachteteten Vff. neben der Bisnitrosoverb. $(C_6H_5CO)_2CH\cdot N_2O_2\cdot CH(COC_6H_5)_2$ u. Diphenyltriketon, $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$, eine gelbe, explosive Verb., der sie vorläufig die Formel C_8H_5ON zusprachen, die aber jetzt als *Dibenzoyldiazomethan*, $(C_6H_5CO)_2C<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$, erkannt wurde. Wie bereits bekannt ist, lassen sich Nitrosophenol mit N_2O_3 in Diazophenolnitrat und Nitrosobenzol durch NO in Diazobenzolnitrat überführen; ob aber bei der vorliegenden aliphatischen Diazotierung ein ähnlicher Vorgang sich abspielt, erscheint zweifelhaft, da es nicht gelang, das Isonitrosodibenzoylmethan zu diazotieren; da ferner bei der Einw. von $NH_2\cdot OH$ auf die Bisnitrosoverb. im Moment der Spaltung nur das monomolekulare Oxim, nicht aber die erwartete Diazoverb. entstand, so erscheint es bis auf weiteres am plausibelsten, anzunehmen, dafs die aus $NH_2\cdot OH$ u. N_2O_3 leicht erhältliche untersalpetrige S. auf noch intaktes Dibenzoylmethan wie folgt einwirkt: $(C_6H_5CO)_2CH_2 \longrightarrow (C_6H_5CO)_2CH\cdot N:N\cdot OH \longrightarrow (C_6H_5CO)_2C<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$. — Zur Darst. des Dibenzoyldiazomethans sättigt man eine äth. Lsg. des Diketons unter starkem Kühlen mit N_2O_3; nach 3—4 Stdn. ist dann der spezifisch schwerere Diazokörper am Boden abgeschieden, während die leichtere Bisnitrosoverb. in der Lsg. suspendiert ist und durch Dekantieren entfernt werden kann. Engt man das Filtrat so weit ein, bis eben das darin ebenfalls gel. Triketon auszukristallisieren beginnt, so erhält man noch so viel Diazoverb., dafs die Gesamtausbeute ca. 15% des angewandten Dibenzoylmethans erreicht. Gelbe rhombische Täfelchen aus A., die bei 114° unter äufserst heftiger Zers. schm.; sll. in Chlf.; zll. in h. Bzl., A.;

mäfsig l. in Ä., Lg.; die k. Ä.-Lsg. ist gegen Jod beständig; entwickelt mit konz. H_2SO_4, sowie bei schwachem Erwärmen mit HCl, Benzaldehyd, Eg. etc. Stickstoff, ist aber gegen wss. Alkali beständig; alkoh. Kali spaltet glatt Benzoesäure ab unter B. des roten K-Salzes einer noch nicht näher untersuchten S. — Beim Erwärmen mit Anilin entsteht unter N-Entw. *Anilinodibenzoylmethan*, $(C_6H_5CO)_2CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Haarfeine Nädelchen aus A.; F. 168—169°; zl. in Bzl., wl. in k. A., Ä.; kl. in Lg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb; nur schwach basisch; HCl-Gas fällt aus der Lsg. in absol. Ä. ein kristallinisches Chlorhydrat, das von W. sofort zerlegt wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2524—28. 25/6. [14/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

F. Henrich u. **A. Wirth**, *Über Stereoisomerie bei den Oximen des Dypnons (Diphenyl-1-methylpropenons-3)*. Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 731; C. **1904**. I. 1011. Nachtrag. Anti-Dypnonoxim (F. 78°) (s. nebensteh. Formel) lagert sich nach den üblichen Methoden nicht um. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 180° wird

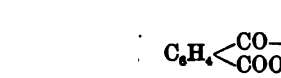


wohl Benzoesäure gebildet, aber auch beim Erwärmen von Dypnon selbst mit konz. HCl; das Oxim kann zuerst in Hydroxylamin u. Dypnon gespalten worden und Benzoesäure aus letzterem entstanden sein. Eine durch die doppelte Kohlenstoffbindung mögliche Stereoisomerie konnte nicht festgestellt, ein durch Wasserabspaltung resultierendes Chinolinderivat nicht erhalten werden. — Die Darst. des *Dypnons*, $C_{16}H_{14}O$, erfolgte nach DELACRE (Bull. Acad. roy. Belgique [3] **20**. 467 (1890); das unveränderte Acetophenon wurde erneut der Einw. von HCl unterworfen. Ausbeute 50—60%. Kp_{25}. 240°. — *Syn-Dypnonoxim*, $C_{16}H_{15}ON$; F. 134°; monoklin; ll. in A., Ä., Bzl. etc.; wl. in Gasolin, unl. in Alkali. — *Acetylderivat*, $C_{18}H_{17}O_2N$. Nädelchen aus Eg. und Lg.; F. 74°; ll. in A., Ä., Bzl. etc. — *Phenylurethan*, $C_{33}H_{30}O_2N_2$; weifse Kriställchen (aus der Bzl.-Lsg.), F. 149—150° unter Zers., ll. in Bzl., wl. in Lg., A. und W. — Bei der Reduktion des Oxims mit Na und Amylalkohol entsteht *1,3-Diphenyl-3-methylallylamin*, $C_{16}H_{15}NH_2$. — HCl-Salz. — Pikrat; gelbe Kristalle aus verd. A., F. 191°, ll. in h. W., A. u. Eg., unl. in Ä. u. Bzl. — Pt-Salz; gelber Nd., F. 198°. — *Anti-Dypnonoxim;* F. 78°; in Lösungsmitteln, besonders Gasolin, leichter löslich als die Syn-Verb.; unl. in Alkalien und verd. SS.; gibt unter den üblichen Reaktionsbedingungen weder Acetylverb., noch Urethan.

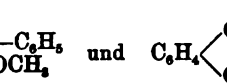
Einw. von Anilin auf Acetophenon. B. Erhitzen auf 250—260° im Rohr entstanden prismatische, farblose Kristalle neben weifsen Nädelchen (aus Eg. und Bzl.), F. 229° (Sinterungspunkt 225°), wahrscheinlich eine *Verb.* $C_{32}H_{19}N = C_6H_5-C(CH_3)=CH-C(CH_3)=NC_6H_5$, wl. in A., Ä., Lg. u. Eg., Essigäther u. Bzl. in der Kälte; löst sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, welche beim Verdünnen verschwindet. (Monatshefte f. Chemie **25**. 423—42. 30/6. [4/2.] Erlangen. Univ.-Lab.)

BLOCH.

Hans Meyer, *Zur Kenntnis der o-Benzoylbenzoesäure.* Aufser dem von PLASKUDA dargestellten *Methylester* der S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 987) stellte Vf. den von HALLER und GUYOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 1215; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **25**. 54; C. **1900**. I. 260) und GRAEBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2026; C. **1900**. II. 439) vergeblich gesuchten isomeren, höher schm. Ester dar.



und



Die Ester müssen nebenstehende Formeln besitzen, doch gelang eine Entscheidung bisher nicht; ebensowenig war eine Umlagerung durch Erhitzen auf 350°, durch Impfen und durch Agenzien zu erzielen. Der hochschm. Ester löst sich in reiner H_2SO_4 mit citronengelber Farbe, der niedriger schm. farblos; die Lsg. wird erst nach mehreren Stunden gelb. Da Benzoylbenzoesäure mit orangegelber Farbe gelöst wird, so ist vermutlich beim höher schm.

Ester rascher Verseifung eingetreten. Merkwürdig und ohne Analogie ist, daſs aus dem mittels Phosphortrichlorid und Thionylchlorid dargestellten Säurechlorid ein anderer Ester entsteht, als aus dem mit Phosphorpentachlorid dargestellten. Den Ester von PLASKUDA erhält man auch, wenn man benzoylbenzoesaures Natrium mit einem geringen Überschuſs von Dimethylsulfat schüttelt, wenn man zur Lsg. der S. in konz. H_2SO_4 die berechnete Menge A. zufügt, und wenn man das (aus h. W. umkristallisierte) Ag-Salz mit überschüssigem Methyljodid übergieſst; beim Umschütteln löst sich das Ag-Salz momentan auf, und man erhält monokline Blättchen, F. 51—52°, Kp. 350—352°. — Den höher schmelzenden Ester gewinnt man, indem man die S. durch Thionylchlorid in das Chlorid überführt, rasch absaugt und sofort mit überschüssigem Methylalkohol übergieſst, oder wenn man die S. bei 40° in PCl_3 einträgt, von der entstandenen phosphorigen S. abgieſst, das PCl_3 im Vakuum abdunstet und den Sirup mit CH_3OH behandelt. — Monokline Säulen (aus Ä. + PAe.), F. 80—81°, ll. in A., Ä., Chlf. und Aceton, unl. in W. Kp. 345—348°. (Monatshefte f. Chemie **25**. 475—86. 30/6. [4/2.] Prag. Lab. der deutschen Univ.) BLOCH.

Adrien Jaquerod und **Eugène Wassmer**, *Siedepunkte des Naphtalins, des Diphenyls und des Benzophenons bei verschiedenen Drucken, mittels des Wasserstoffthermometers bestimmt.* Um die Zahl derjenigen Stoffe zu vermehren, die durch Sieden bei konstant gehaltenem Druck als Thermostatenfll. benutzt werden können, haben Vff. für die genannten Verbb., die leicht zugänglich, sehr beständig und durch einfaches Kristallisieren aus A. zu reinigen sind, die Kpp. bei Drucken zwischen 300 und 800 mm festgestellt. Die FF. der benutzten Stoffe waren: Naphtalin 80,05°, Diphenyl 69,0°, Benzophenon 47,8°; eine Differenz des F. um 0,1—0,2° verändert den Kp. um nicht mehr als 0,05°. Benutzt wurden H-Thermometer von konstantem Volumen, die dem vnn TRAVERS bei seinen Arbeiten über H und He verwendeten ähnlich waren. Das Thermometergefäſs war ringsum von einem Glasmantel umgeben, der einerseits mit dem Siedegefäſs, andererseits mit Kühler, Saugpumpe und Manometer verbunden war; die einzelnen Glasteile waren durchweg zusammengeschmolzen. Das Thermometer ist also im Gegensatz zu der Anordnung von RAMSAY und YOUNG von den Dämpfen der sd. Fl. durch eine Glaswand getrennt; doch ist auch hierbei der Wärmeaustausch ein genügend rascher, wie aus der Gleichheit der Einstellung bei absteigendem und aufsteigendem Druck, sowie ferner aus einem Vergleich mit Zahlen von RAMSAY und YOUNG hervorgeht.

Druck	Kp. des Naphtalins	Kp. des Diphenyls	Kp. des Benzophenons
800 mm	219,95°	257,37°	307,92°
760 „	217,68°	254,93°	305,44°
700 „	214,14°	251,21°	301,50°
600 „	207,55°	244,42°	294,24°
500 „	200,00°	236,58°	286,01°
400 „	191,00°	227,39°	276,30°
350 „	—	222,19°	270,65°
300 „	—	216,65°	264,22°
250 „	—	210,80°	257,15°

Bei Naphtalin und Diphenyl wurde eine Verstopfung des von dem Kühler umgebenen Rohres dadurch vermieden, daſs der Kühler mit sd. W. gefüllt wurde; die Dämpfe kondensierten sich infolgedessen zu Flüssigkeitstropfen, wodurch wieder die Temperatur des Kühlers genügend hoch erhalten wurde. Bei Benzophenon ist infolge der starken Neigung zur Überschmelzung diese Vorrichtung unnötig. Die

genaue Einrichtung und Handhabung des durch Figuren dargestellten App. wird im Original ausführlich beschrieben und die Anbringung der erforderlichen Korrekturen diskutiert. Als Eichpunkt des H-Thermometers diente der F. des Eises, da bei W. als Siedeflüssigkeit die Temperatureinstellung des H-Thermometers zu langsam erfolgte.

Die erhaltenen Resultate wurden in genau gezeichneten Kurven vereinigt und so mittels Interpolation die Werte für alle zwischenliegenden Drucke erhalten. Aus den Tabellen des Originals seien obenstehende Zahlen auszugsweise wiedergegeben.

Bei Naphtalin konnten die Messungen nicht wesentlich unter 400 mm fortgeführt werden, da das Sieden alsdann zu unregelmäfsig erfolgt. Die Kpp_{760}. für Naphtalin und Benzophenon stimmen mit den Zahlen von CRAFTS (218,06, bezw. 306,08°), sowie den entsprechenden von CALLENDAR und GRIFFITHS (217,94, bezw. 305,8°) nahe überein. Die Genauigkeit der Messungen ist eine solche, dafs diese zur Eichung von Thermometern verwendet werden können. (Journal de Chimie Physique **2**. 52—78. 21/6. [Nov. 1903.] Genf. Univ. Lab. für physik. Chemie.) MITTASCH.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Untersuchungen über die sich vom 2,2-Dinaphtol ableitenden Azofarbstoffe.* In der Hoffnung, dafs die Azofarbstoffe des 2,2-Dinaphtols diejenigen des β-Naphtols an Klarheit des Farbentons übertreffen würden, hat Vf. eine Reihe von Azofarbstoffen des 2,2-Dinaphtols, Blättchen aus Toluol, F. 216°, dargestellt und dabei zwei Klassen von Verbb. erhalten, je nachdem ob die Kuppelung mit einem oder 2 Mol. des Diazokörpers ausgeführt wurde. — *3,3-Dinaphtol-2,2-diazo-β-naphtylamin*, $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot C_{20}H_{12}O_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$, roter Farbstoff, unl. in W., l. in A. mit karminroter, in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. — *3,3-Dinaphtol-2,2-azo-β-naphtylamin*, $C_{20}H_{12}O_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$, violetter Farbstoff, unl. in W., l. in H_2SO_4 mit violetter Farbe; die wasserl. Sulfosäure färbt Wolle rotbraun. — *3,3-Dinaphtol-2,2-azo-p-nitranilin*, $C_{20}H_{12}O_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4NO_2$, roter Farbstoff, ll. in W., l. in H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. — *3,3-Dinaphtol-2,2-diazo-p-nitranilin*, $NO_2C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{20}H_{12}O_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4NO_2$, orangegelber Farbstoff, swl. in W., aber genügend, um Wolle lebhaft orangegelb zu färben, l. in H_2SO_4 mit brauner Farbe. — *3,3-Dinaphtol-2,2-diazobensidin*, $\overline{C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{20}H_{12}O_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4}$, rotbrauner Farbstoff, unl. in W., l. in H_2SO_4 mit graugrüner Farbe. — *3,3-Dinaphtol-2,2-azoanisidin*, brauner Farbstoff, unl. in W., l. in HNO_3. Die Existenz von Azoderivaten des β,β-Dinaphtols spricht sehr zu Gunsten einer Bindung der beiden Naphtolkerne in 3,3-, anstatt in 1,1-Stellung, wie bisher angenommen wurde. Die oben beschriebenen Farbstoffe sind praktisch ohne Interesse. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1618—19. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

Clarence Smith, *Studien in der Tetrahydronaphtalinreihe. Teil II. Halogenderivate des ar-Tetrahydro-β-naphtylamins.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 116). Die Darst. des *1-Bromtetrahydronaphtalins* (I.) und *2-Bromtetrahydronaphtalins* (II.)

I. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CBr \cdot CH$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH \cdot CH$

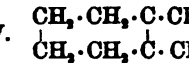
II. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH \cdot CBr$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH \cdot CH$

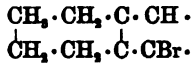
geschah zu Identifikationszwecken; die Verbb. wurden aus ar-Tetrahydro-α-, bezw. -β-naphtylamin mit Hilfe der SANDMEYERschen Rk. erhalten. — *1-Brom-ar-tetrahydroaceto-β-naphtalid* (III.) ist wl. in PAe., k. A., zl. in Essigester, h. A.; *4-Brom-ar-tetrahydroaceto-β-naphtalid* (IV.) ist sll. in A., Essigester, zl. in PAe. — *1-Brom-*

III. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CBr \cdot C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH \cdot CH$

IV. $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH \cdot C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CBr \cdot CH$

ar-tetrahydro-β-naphtylamin (V.) ist ll. in A., Essigester, zl. in h. W., fast unl. in k. W., und liefert ein in weifsen Nadeln kristallisierendes, in h. W. mäfsig l. Chlorhydrat; *4-Brom-ar-tetrahydro-β-naphtylamin* (VI.) ist ll. in A., Essigester,

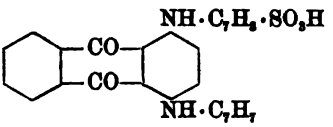
V. 

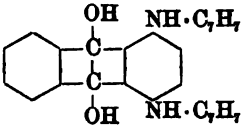
VI. 

mäfsig l. in PAe., h. W. und liefert ein in prismatischen Nadeln kristallisierendes Chlorhydrat. Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ ergeben beide Brom-ar-tetrahydro-β-naphtylamine Adipinsäure; durch Behandlung mit HNO_2 und alkal. $SnCl_2$ werden sie in 1-Bromtetrahydronaphtalin übergeführt. (J. Chem. Soc. London **85**. 728—32. 31/5. London SW. South Kensington. Royal College of Science.) HENLE.

Clarence Smith, *Studien in der Tetrahydronaphtalinreihe. Teil III. Reaktion zwischen ar-Tetrahydro-β-naphtylamin und Formaldehyd.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 116.) *Methylen-ar-tetrahydro-β-naphtylamin*, $(C_{10}H_{11}N:CH_2)_3$, ist ll. in Bzl., Chlf., wl. in PAe., liefert bei schwachem Erwärmen mit Eg. eine blutrote Färbung, bildet ein unbeständiges Perbromid und wird durch verd. Säuren zers. unter Rückbildung von ar-Tetrahydro-β-naphtylamin. — Die polymere Modifikation vom F. 164° wird durch Behandeln mit sd. Bzl. fast völlig in die trimolekulare Form umgewandelt; umgekehrt geht letztere beim Eindampfen in sd. alkoh. Lsg. partiell in die polymere Form über. — *Methyl-ar-tetrahydro-β-naphtylamin* ist ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in h. W.; sein Nitrat ist ll. in k. W., das Chlorhydrat ist wl. (J. Chem. Soc. London **85**. 732—36. 31/5. London SW. South Kensington. Royal College of Science.) HENLE.

P. Friedländer und **G. Schick**, *Über einige neue Anthracenfarbstoffe.* Nachdem die Vff. vor einiger Zeit (s. C. **1904**. I. 101) die Konstitution des *Alizarincyaningrüns* durch die Formel I. zum Ausdruck gebracht haben, ist es neuerdings gelungen, die Formel auch durch die Synthese zu bestätigen. Aus Chinizarinhydrür und überschüssigem p-Toluidin entsteht bei Wasserbadtemperatur in Ggw. von etwas Borsäure das *Dihydrodi-p-toluido-anthrachinon* (Formel II.), das sich sehr

I. 

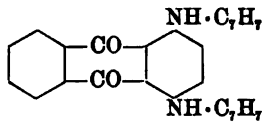
II. 

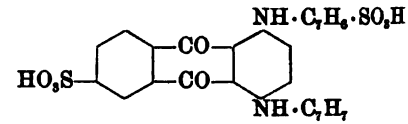
leicht zu *Chinizaringrün* (Formel III.) oxydiert. Dieses kristallisiert aus Eg. in indigblauen Nadeln, F. 218°, ll. in Chlf., Bzl. Durch Sulfurieren lassen sich eine oder zwei Sulfogruppen in die p-Toluidinreste einführen, je nachdem man mit Monohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure auf 70—80° erwärmt. Das Handelsprod. besteht zum gröfsten Teil aus der Monosulfosäure.

Erhitzt man Chinizarinhydrür mit der 4—5-fachen Menge p-Toluidin unter Zusatz von sehr wenig Salzsäure kurze Zeit auf 100°, so wird nur ein Phenolhydroxyl durch $NH\cdot C_7H_7$ ersetzt. Die entstandene Leukoverb. oxydiert sich an der Luft zu *Chinizarinblau*, $C_{14}H_6O_2(OH)\cdot NH\cdot C_7H_7$ (violettschwarze Nadeln aus Eg.). Diese Verb. löst sich in Bzl. und Eg. leicht mit blauvioletter Farbe, die auf Zusatz von viel konz. HCl in Hellbraun umschlägt; in Ä. löst sich die Verb. auf Zusatz von NaOH mit reinblauer Farbe.

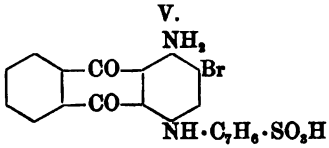
Das von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik hergestellte *Anthrachinongrün GX* wurde von den Vff. durch Reduktion mit Zinnchlorürlsg. gespalten; als Spaltungstücke traten auf p-Toluidin, p-Toluidinsulfosäure u. eine S. auf, die sich

an der Luft zu Chinizarinsulfosäure, $C_{14}H_7O_2(OH)_2 \cdot SO_3H$, oxydierte, also als Chinizarinhydrürsulfosäure anzusehen ist. Wahrscheinlich ist es die 6-Sulfosäure. Die Konstitution des Anthrachinongrüns GX wäre demnach durch Formel IV. auszudrücken.

III. 

IV. 

Das *Alizarinreinblau* der Farbenfabriken vorm. FRIEDRICH BAYER & Co., welches durch Kristallisation aus W. leicht rein erhalten wird, entspricht in der Zus. der Formel $C_{31}H_{18}N_2BrSO_5$. Die hydrolytische Spaltung mit saurem Zinnchlorür ist hier irreführend, sie liefert außer p-Toluidinsulfosäure Chinizarinhydrür; letzteres enthielt nur spurenweise Brom; offenbar war das im Farbstoff enthaltene Brom bei der Reduktion durch H ersetzt worden. Aufschluß über die Konstitution gab die Synthese. Läßt man 1-Aminoanthrachinon im Exsikkator zusammen mit Brom stehen, so bildet sich *1-Amino-2,4-dibromanthrachinon*, $C_{14}H_5O_2(NH_2)Br_2$ (rotbraune Nadeln aus Xylol, F. 221°, wl.). Wird dieses mit p-Toluidin gekocht, so bilden sich verschiedene Farbstoffe; der in A. unl. Anteil des Reaktionsprod. kristallisiert aus Eg. in Nadeln vom F. 212°; er entspricht der Formel $C_{14}H_5BrO_2(NH_2) \cdot NH \cdot C_7H_7$. Wird dieser Körper sulfuriert, so entsteht eine Sulfosäure, die in jeder Hinsicht mit Alizarinreinblau identisch ist. Letzterem kommt demnach die Konstitutionsformel V. zu.

V. 

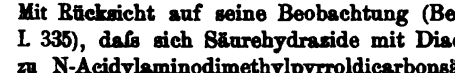
1,5-Ditoluidoanthrachinon wird von Zinnchlorür in Eg. zwar auch leicht reduziert, aber im Gegensatz zur 1,4-Verb. nicht aufgespalten. Das *Reduktionsprod.* $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} C(OH) \\ \| \\ C(OH) \end{matrix} \rangle C_6H_3 \cdot NH \cdot C_7H_7$ kristallisiert aus Xylol in braungelben Nadeln vom F. 207°. Auch das 1,5-Diaminoanthrachinon und das Anthrachinonviolett der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ließen sich nicht spalten. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 218—21. 15/6. Wien. Gemerbemuseum.) PRAGER.

Frederick Belding Power und **Frank Howorth Gornall**, *Gynocardin, ein neues cyanbildendes Glucosid. Vorläufige Mitteilung.* Werden die Samen von Gynocardia odorata (R. Br.) zerquetscht und in W. gebracht, so entwickelt sich ein starker HCN-Geruch; derselbe beruht auf der Ggw. eines cyanbildenden Glucosids, welches „*Gynocardin*" genannt werden soll. Es kristallisiert aus W. oder A. in farblosen Nadeln vom F. 161—162° unter geringer Zers., ist ll. in W., weniger l. in A., hat $[\alpha]_D^{19} = +37{,}1°$ und ergab bei der Analyse einen Gehalt von 48,0% C, 5,8% H und 4,3% N. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 137. 11/6. [2/6.*].) HENLE.

O. A. Oesterle u. **Alexis Babel**, *Über Abbauprodukte des Aloins.* Durch die Resultate der Unterss. SEELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3212; C. **1901**. I. 32) veranlaßt, haben die Vff. die Verss. von TILDEN aus dem Jahre 1877 (J. Chem. Soc. London **2**. 267; C. **77**. 566) wieder aufgenommen. TILDEN benutzte zur Oxydation des Aloins Chromsäuregemisch und erhielt eine Substanz, das Aloexanthin, für die er die Zus. $C_{14}H_8(CH_3)(OH)_4O_2$, also die eines Tetraoxymethylanthrachinons ermittelte. — Der bei der Oxydation des Aloins nach TILDEN entstehende rotgelbe Nd. wurde nach dem Waschen und Trocknen mit Pyridin ausgekocht und die aus der Pyridinlsg. auskristallisierende Kristallm. nach dem Trocknen im Soxhletapp.

mit Chlf. extrahiert, bis das Chlf. nur noch schwach gefärbt war. Hierbei ging in das Chlf. u. a. Alochrysin über, während aus dem mit Chlf. erschöpften Rückstand *Rheïn* abgeschieden werden konnte. Da nach der Ansicht O. HESSEs das Rheïn als Tetraoxymethylanthrachinon aufzufassen ist, gewinnt die Angabe TILDENs an Interesse. Das Aloexanthin war offenbar unreines Rheïn. — Das von SEEL durch Oxydation mit CAROscher S. erhaltene Tetraoxymethylanthrachinon ist von dem durch Oxydation mittels Chromsäuregemisch dargestellten in seinem Verhalten gegen Reagenzien vollständig verschieden. Ob das Alochrysin in ähnlichen Beziehungen zum Rheïn steht, wie das hydrierte Methyltrioxyanthrachinonoxyd von SEEL zum SEELschen Tetraoxymethylanthrachinon, bleibt noch zu entscheiden. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **42**. 329—32. 18/6.) DÜSTERBEHN.

Carl Bülow, *Über das Oxalsäurephenylhydrazidhydrazid und seine Abkömmlinge.* Mit Rücksicht auf seine Beobachtung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4311; C. **1903**. I. 335), daſs sich Säurehydrazide mit Diacetbernsteinsäureester in essigsaurer Lsg. zu N-Acidylaminodimethylpyrroldicarbonsäureestern kondensieren lassen, hat Vf. die Darst. des in der Überschrift genannten Hydrazids, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, versucht, um seine Einw. auf das genannte 1,4-Diketon zu studieren. Es entsteht leicht aus Oxalestermonophenylhydrazid und Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. Die neue Verb. läſst sich acidylieren, reduziert FEHLINGs und Ag-Lsgg. und bildet mit Benzaldehyd ein krist. Hydrazon. Mit Diacetbernsteinsäureester reagiert es unter B. von *N-Phenylhydrazidoxalamid-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester*



(vgl. nebenstehende Formel). Sämtliche genannten neuen Verbb. zeichnen sich durch Leichtlöslichkeit in verd. Alkalien aus, woraus Vf. schlieſst, daſs der Rest: $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot$ eine enolisierbare CO-Gruppe enthält.

Experimenteller Teil. Oxalsäureestermonophenylhydrazid und Hydrazinhydrat reagieren in alkoh. Lsg. schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig unter B. des *Phenylhydrazidoxalhydrazids*, $C_8H_{10}O_2N_4$, Kristallblätter aus A., F. 205—206°; ll. in schwach erwärmter, verd. HCl, sowie in verd. KOH und wss. NH_3; ll. ferner in Eg., sd. W. und h. verd. A., wl. in Ä., Chlf., unl. in Lg.; zers. sich lebhaft beim Erhitzen auf 220° und zeigt die BÜLOWsche Rk. — *Phenylhydrazidoxalacethydrazid*, $C_{10}H_{12}O_2N_4$. B. durch Erhitzen des Hydrazids mit Essigsäureanhydrid und Eg. auf dem Wasserbade; Kristalle aus h. W., F. 220—221°; unl. in verd. HCl, sll. in verd. KOH und wss. NH_3. — *Phenylhydrazidoxalbenzalhydrazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot N : CHC_6H_5$. B. aus den Komponenten in alkoh. Lsg.; Nadeln vom F. 249—250°; ll. in verd. KOH und wss. NH_3, sowie in konz. H_2SO_4; wl. in organischen Mitteln.

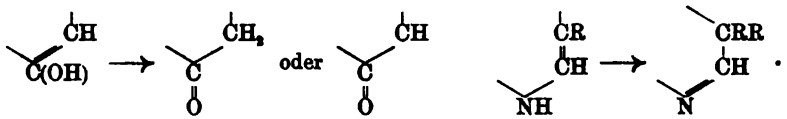
N-[Phenylhydrazidoxalamid-]2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester, $C_{20}H_{24}O_6N_4$ (vgl. die obige Formel), bildet sich aus dem Hydrazid und Diacetbernsteinsäureester in Eg. beim Erhitzen unter Rückfluſs; Nadeln vom F. 194—195°; ll. in Essigsäure und A., swl. in sd. W., fast unl. in Ä., Chlf. und Bzl.; ll. dagegen in konz. HCl und verd. KOH; gibt in konz. schwefelsaurer Lsg. mit $FeCl_3$ oder $K_2Cr_2O_7$ fuchsinrote Färbung. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2424—28. 25/6. [10/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

G. Plancher und **O. Carrasco**, *Über die Einwirkung von Chloroform auf α,β-Dimethylindol und über die Umwandlung von Pyrrol in Pyridin.* Nach G. PLANCHER und G. TESTONI (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 219; **10**. I. 304; C. **1900**. I. 1027; **1901**. I. 1323) verläuft die Einw. von Chlf. auf Pyrrole analog der von Alkyljodiden. Es war daher zu erwarten, daſs das *α,β-Dimethylindol*, das mit

CH_3J Trimethylindolenin (Formel I.) gibt, mit Chlf. *β-Dichlormethyl-α,β-dimethylindolenin* (Formel II.) liefern würde. Der Vers. entsprach dieser Annahme, so daſs allgemein die Pyrrolverbb., die noch H in α- oder β-Stellung enthalten, Monochlorbasen mit Pyridinring, die dagegen, die keinen freien H in den angegebenen Stellungen enthalten, Dichlorbasen mit Pyrrolring bilden.

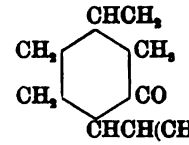
I. $C_6H_4\langle^{C(CH_3)_2}_{N=}\rangle CCH_3$ II. $C_6H_4\langle^{C(CH_3)(CHCl_2)}_{N=}\rangle CCH_3$

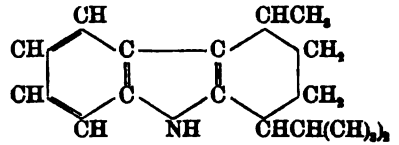
Experimenteller Teil. *β-Dichlormethyl-α,β-dimethylindolenin*, $C_{11}H_{11}NCl_2$ (Formel II.). B. Eine k. bereitete Lsg. von 10 g Dimethylindol in einer Lsg. von 1,5 g Na in 50 g absol. A. wurde während 2 Stunden allmählich mit 10 g Chlf. bei 50—55° versetzt, einige Minuten in sd. Wasserbade erhitzt, der von Chlf. und A. befreite Rückstand wiederholt mit 10%ig. HCl aufgenommen, schliefslich mit KOH gefällt und ausgeäthert. Aus PAe. gelbliche Kristalle von intensivem, angenehmem Geruch, $C_{11}H_{11}NCl_2$, F. 73—74°; gibt mit Natriumnitrit in Eg.-Lsg. ein *Oxim*. — Zum Schluſs weisen Vff. noch auf die auch hier wieder zu beobachtende Analogie zwischen Pyrrolen und *Phenolen* hin, indem nach Auwers und Keil (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4207; C. **1903**. I. 160) die p- und o-methylierten Phenole mit Chlf. und NaOH Ketodihydrobenzolderivate liefern. Dabei geht der Hydroxyl-O im Phenol in eine Ketogruppe über, ganz analog wie im Dimethylindol und Tetrahydrocarbazol der sekundäre N zum tertiären wird:

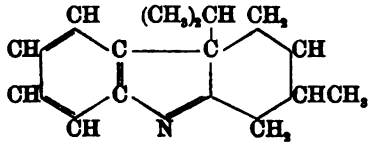


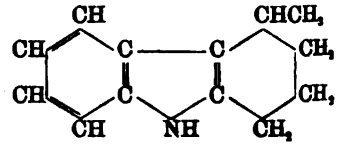
(Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 573—77. 15/5.) Roth-Breslau.

G. Plancher und **O. Carrasco**, *Über die Bereitung und über die Umwandlungen einiger Körper der Tetrahydrocarbazolreihe.* (Vgl. vorst. Ref.) Im Anschluſs an die Unterss. von Plancher und Testoni (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **9**. I. 218; C. **1900**. I. 1027) haben Vff. ihre Kondensationsverss. zunächst auf das *Menthon* (Formel I.) ausgedehnt. Das *Phenylhydrazon* desselben, Kp_{15}. 203—205°, ergab bei 10-stündigem Kochen mit alkoh. Chlorzink das *3-Isopropyl-6-methyltetrahydrocarbazol*, $C_{16}H_{21}N$ (Formel II.), Kp_{14}. 202—204° [*Pikrat*, $C_{16}H_{21}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, dunkelrot, F. 164—165°] und das isomere *4-Methyl-7-isopropyl-Δ_N-carbazolenin*, $C_{16}H_{21}N$ (Formel III.), farblose M., Kp_{14}. 170—171° [*Pikrat*, $C_{16}H_{21}NC_6H_2(NO_2)_3OH$, hellgelb, F. 166—167°]. Dieses Carbazolenin bildet mit CH_3J ein *Jodmethylat*, $C_{16}H_{21}NCH_3J$, aus A.-Ä. Kristalle, F. 209—210° unter Zers., das mit AgCl das entsprechende

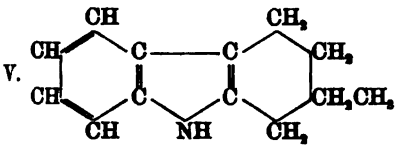
I.


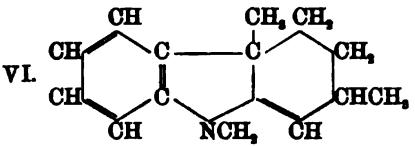
II.


III.


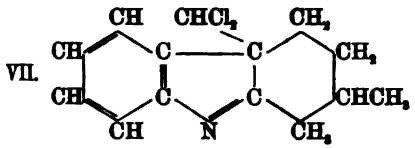
IV.


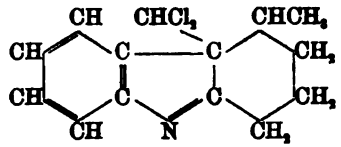
Chlormethylat, charakterisiert durch sein Au- und Pt-Salz, liefert. Während die Kondensation des Phenylhydrazons des Menthons nur geringe Ausbeuten an Tetrahydrocarbazol liefert, verläuft die Kondensation des Phenylhydrazons des *β-Methylketocyklohexamethylens* bei 24-stündigem Stehen mit H_2SO_4 in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur weit glatter unter B. des *6-Methyl-* oder *4-Methyltetrahydrocarbazols* (Formeln IV. und V.), rhombische Kristalle, $C_{13}H_{15}N$, F. 98—99° (*Pikrat* rot). Dasselbe gibt mit CH_3J das Jodhydrat einer Base mit $2CH_2$ mehr, nämlich

V. 

VI. 

das *N-4(oder 6-)7-Trimethyl-Δ_2-carbazolenin* der Formel VI., dessen *Pikrat*, $C_{15}H_{19}NC_6H_2(NO_2)_3OH$, hellgelbe Blättchen, bei 143—144° schm. Mit Chlf. liefert das Methyltetrahydrocarbazol bei Ggw. von Natriumäthylat bei 55—60° neben rotbraunen Harzsubstanzen eine *chlorhaltige Base*, die, über das *Pikrat*, $C_{14}H_{16}NCl_2C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 162—163° unter Zers., gereinigt, aus PAe. in tafelförmigen, gelblichen Kristallen, $C_{14}H_{15}NCl_2$ (Formel VII. oder VIII.), F. 125—126°, kristallisiert. Mit HJ und

VII. 

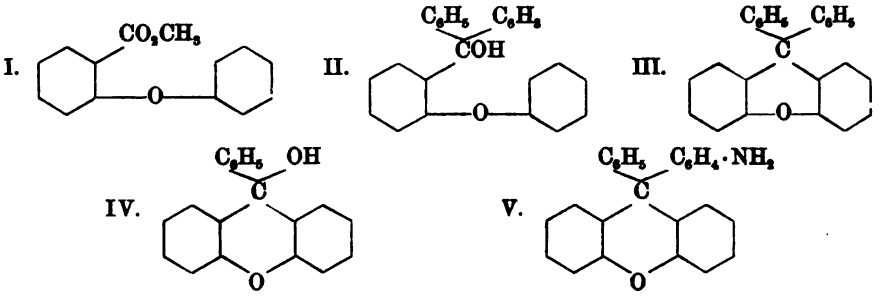
VIII. 

Phosphor wird das Methyltetrahydrocarbazol bei 230° unter Aufnahme von 2H zu dem entsprechenden *6-(oder 4-)Methylcarbazolin*, $C_{13}H_{17}N$, farblose Kristalle von angenehmem Geruch, F. 102—103°, reduziert, das durch ein Pt-Salz, $(C_{13}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, Bromhydrat, F. 230—231°, und ein Jodhydrat, F. 227—229°, charakterisiert wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 632—36. 4/6. [15/5.*].) ROTH-Breslau.

René Locquin, *Über die sich von den α-monosubstituierten Acetessigestern ableitenden Pyrazolone. Methyl-3-äthyl-4-pyrazolon-5*, $C_6H_{10}ON_2$, aus Äthylacetessigester und Hydrazinhydrat, F. 190—191° unter Zers. (195—196° korr.). — *Methyl-3-propyl-4-pyrazolon-5*, $C_7H_{12}ON_2$, Nadeln aus verd. A., F. 206—207° (212—213° korr.). — *Methyl-3-isobutyl-4-pyrazolon-5*, $C_8H_{14}ON_2$, Nadeln, F. 230° (237° korr.), wl. in A. und Ä., unl. in PAe. und k. W., l. in sd. A. und sd. W. — *Methyl-3-amyl-4-pyrazolon-5*, $C_9H_{16}ON_2$, Blättchen aus verd. A. oder sd. Bzl., F. 182—183° (186—187° korr.). — *Methyl-3-isoamyl-4-pyrazolon-5*, $C_9H_{16}ON_2$, aus synth.-Isoamylacetessigester u. Hydrazinhydrat, Blättchen aus verd. A., F. 211—212° (217—218° korr.). — *Methyl-3-oktyl-4-pyrazolon-5*, $C_{12}H_{22}ON_2$, aus n. primärem Oktylacetessigester und Hydrazinhydrat, metallisch reflektierende Blättchen aus sd. Bzl., F. 178° (182° korr.), zl. in sd. PAe., swl. in k. Ä. — *Methyl-3-oktyl-4-pyrazolon-5*, aus sek.-Oktylacetessigester, F. 135° (137° korr.), wl. in PAe. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 760—62. 20/6. Paris. Lab. f. org. Chem. d. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

Fritz Ullmann und **Gadient Engi**, *Über 9-Diphenylxanthen*. Behandelt man Phenyläthersalicylsäuremethylester (I.) mit Bromphenylmagnesium, so erhält man das Phenoxytriphenylcarbinol (II.). Dasselbe spaltet leicht W. ab und geht in Diphenylxanthen (III.) über. Die gleiche Verb. entsteht aus Xanthon, indem man dieses mittels Bromphenylmagnesium in Phenylxanthydrol (IV.) überführt und

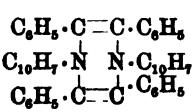
letzteres mit Anilin kondensiert. Aus dem gebildeten Aminodiphenylxanthen (V.) läßt sich durch Entamidierung leicht Diphenylxanthen erhalten.



Experimenteller Teil. *Methylester der Phenylätherealicylsäure*, Kp. 312°. — Fügt man eine äth. Lsg. des Esters zu einer frisch bereiteten Phenylmagnesiumbromidlsg., so erhält man nach bekannter Verarbeitung des Reaktionsgutes *Phenoxytriphenylcarbinol*, $C_{25}H_{20}O_2$ (II.); weiße Nadeln aus Lg., F. 120°; ll. in k. Bzl. und Ä.; liefert durch Behandlung in sd. eisessigsaurer Lsg. mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 unter lebhafter Rotfärbung der Lsg. *Diphenylxanthen*, $C_{25}H_{18}O$ (III.); farblose Kristalle aus sd. Eg., F. 200°; unl. in konz. Säuren; swl. in Eg. und sd. A., ll. in Bzl. und Ä. — *9-Phenylxanthydrol*, $C_{19}H_{14}O_2$ (IV.), bildet sich beim Hinzufügen von fein gepulvertem Xanthon zu einer frisch bereiteten Phenylmagnesiumbromidlsg.; Prismen aus Bzl.-Lg.; F. 158°; swl. in k. A. und Lg., l. in h. A., Ä., Bzl., h. Eg. mit citronengelber, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; außerdem noch l. in konz. HCl und HBr unter B. der entsprechenden Carboxoniumsalze; im allgemeinen ist es in seinem Verhalten dem Triphenylcarbinol sehr ähnlich. Durch Reduktion mit Zn-Staub und 80%ig. Essigsäure bei Ggw. von $PtCl_4$-Lsg. liefert es *9-Phenylxanthen*, $C_{19}H_{14}O$; Kristalle aus sd. A., F. 145°; ll. in Bzl., wl. in A., Lg. und Eg. — Behandelt man Phenylxanthydrol mit salzsaurem Anilin, so entsteht das *4'-Aminodiphenylxanthen*, $C_{25}H_{19}ON$ (V.), in Form seines salzsauren Salzes; die freie Base wird daraus durch NH_3 gewonnen; Kristalle aus A., F. 227,5°; l. in Ä., Bzl. und h. A.; liefert in Form seines Diazoniumsulfats, mit A. und Kupferoxydul behandelt, Diphenylxanthen (vgl. oben). Chlorhydrat, $C_{25}H_{19}ON \cdot HCl$. Nadeln vom F. 262—263° unter Zers.; ll. in A., wl. in Eg., unl. in Bzl. und Ä. — *4'-Dimethylaminodiphenylxanthen*, $C_{27}H_{23}ON$. B. aus Phenylxanthydrol und Dimethylanilin in Eg.; farblose Blättchen vom F. 195,5°; unl. in Ä., swl. in sd. A., ll. in h. Bzl. und Eg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2367—74. 25/6. [6/6.] Genf. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

R. Fosse, *Über die Eigenschaften des Sauerstoffs des Pyrankerns. Dinaphtopyranreihe.* (Vorläufige Mitteilung.) (Forts. von S. 122.) (Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 289—345. Juli. — C. **1901**. I. 894. 945; II. 429. 593. 1165; **1902**. I. 314. 475. 1296; II. 124. 1214; **1903**. I. 647; **1904**. I. 894.) DÜSTERBEHN.

Charles Mayer, *Kondensation der Phenole und aromatischen Amine mit Benzylidenanilin.* Die Eg.-Lsg. eines Gemisches von Benzylidenanilin u. α-Naphtylamin scheidet nach einigen Tagen *Tetraphenyldinaphtyldihydro-p-diazin*, $C_{48}H_{34}N_2$ (Formel nebenstehend) in Form gelber, prismatischer Kristalle vom F. 223° ab; beständig gegen SS. und Alkalilaugen, bildet kein Benzoylderivat. β-Naphtylamin und p-Nitranilin reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht. — Wird das α-Naphtylamin durch α-Naphtol ersetzt, so scheiden



sich orangegelbe Kristalle von *Triphenyldihydronaphto-m-oxazin*, $C_{30}H_{23}ON$, F. 158°, beständig gegen 50%ig. Kalilauge, bildet kein Benzoylderivat, ab. Durch 70%ig. Kalilauge wird die Verb. in einen grünen Körper verwandelt, welcher unscharf bei 280° schm. und durch SS. orangegelb gefärbt wird. Erhitzen mit Anilin auf 150° führt zu einer braunen M., welche beim Behandeln mit Bzl. weiße, prismatische, N-freie Kristalle vom F. oberhalb 320° zurückläßt, während die braune Lsg. auf Zusatz von Pikrinsäure gelbe Blättchen vom F. 158—160° abscheidet. H_2SO_4 mit 15% Anhydridgehalt löst das Triphenyldihydronaphto-m-oxazin mit roter Farbe, die auf Wasserzusatz verschwindet. Die Lsg. in gewöhnlicher H_2SO_4 wird durch W. unter Abscheidung eines gelben Nd. vom F. 190—200° gefällt. — Durch Kondensation von Benzylidenanilin mit Resorcin in Ggw. von Eg. oder A. + HCl werden weiße, in A. l., in Bzl. und Ä. unl. Kristalle erhalten, welche, ohne zu schm., bei 120° in einen ziegelroten, bei 300° in einen dunkelgrünen Körper übergehen. Beim Erhitzen mit HCl werden die weißen Kristalle in ein ziegelrotes, beim Erhitzen mit NH_3 in ein rosafarbenes Pulver verwandelt, welches sich in der Hitze bräunt, ohne zu schm., und durch SS. entfärbt wird. Alle diese Körper sind N-frei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1612—13. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

R. H. Aders Plimmer, *Bildung von Blausäure bei der Oxydation von Eiweißkörpern.* Bei der Oxydation von Eiweißkörpern mit einem Gemisch aus gleichen Volumen W., konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 entsteht Blausäure in geringer Menge: Kaseïn liefert im Mittel 0,74%, Hämoglobin 0,56%, Fibrin 0,66%, WITTES Pepton 0,53%, Eieralbumin 0,60% und Gelatine 0,2%. Auch bei der Oxydation mit Bichromat u. H_2SO_4 liefert Kaseïn dieselbe Menge HCN, wenn man nach SCHLIEPER auf 1 Tl. Substanz, 4 Tle. $K_2Cr_2O_7$, 7½ Tle. konz. H_2SO_4 und 25 Tle. W. nimmt. $KMnO_4$ und H_2SO_4 bilden nur geringe Mengen an HCN; Braunstein und H_2SO_4, sowie H_2SO_4 allein entwickeln keine HCN. Werden die Eiweißkörper von der Oxydation mit HNO_3—H_2SO_4 erst durch verdünnte H_2SO_4 hydrolysiert oder hydrolysiert und mit $NaNO_2$ behandelt, so liefern sie trotzdem dieselben HCN-Mengen, wie oben angegeben. Oxydiert man Glykokoll, Alanin, α-Pyrrolidincarbonsäure, Asparaginsäure, Asparagin, Guanidin und Succinimid mit HNO_3—H_2SO_4, so entstehen in allen Fällen nur Spuren bis höchstens 0,2% HCN; nur Tyrosin liefert 0,79%. Die Aminogruppen enthaltenden Spaltungsprodd. der Eiweißkörper sind daher nicht als die Quelle der HCN anzusehen. — Bei der A. NEUMANNschen Methode zur Bestimmung von HCl in physiologisch-chemischen Materialien (Ztschr. f. physiol. Ch. **37**. 115; C. **1903**. I. 254), zu deren Ausführung das Gemisch von HNO_3 und H_2SO_4 erforderlich ist, muß daher dem AgCl AgCN beigemischt sein; letzteres ist durch ½ stünd. Kochen der HNO_3 enthaltenden Fl. zu zerstören, wobei aus AgCN HCN freigemacht wird. (Journ. of Physiology **31**. 65—80. 3/5. Chem. Lab. of the Lister Inst. of Preventive Medic.) KRÜGER.

Physiologische Chemie.

Cyril Bergtheil, *Die Gärung der Indigopflanze.* Die Gärung der *Indigopflanze* ist sowohl Bakterien wie Enzymen zugeschrieben worden, ohne daß sie indes bisher in befriedigender Weise untersucht worden wäre. Es hat sich nun gezeigt, daß zwar viele Bakterien fähig sind, die Gärung hervorzurufen, daß sie aber in der Hauptsache auf einem spezifischen, in den Pflanzenzellen auftretenden Enzym beruht. Eine außerordentlich aktive Lsg. dieses Enzyms konnte erhalten werden, und es wurde der Verlauf der Gärung studiert, welche hervorgerufen wird durch Hinzufügen dieses Enzyms zu einem Extrakt der Indigopflanze in sd. W. Es zeigte

sich, daſs die Gärung in ähnlicher Weise fortschreitet, wie es ADRIAN BROWN (J. Chem. Soc. London **81**. 373; C. **1902**. I. 769) für Invertase und HORACE BROWN und GLENDINNING (J. Chem. Soc. London **81**. 388; C. **1902**. I. 770) für Diastase beobachteten, nämlich daſs in den Anfangsstadien in gleichen Zeitintervallen gleiche Substanzmengen umgewandelt werden, später aber nicht mehr. Der Punkt, bei welchem der Verlauf der Umwandlung nicht mehr durch eine Gerade dargestellt werden kann, tritt ein, wenn 17—20% der Gesamtwirkung stattgehabt haben. Die Kurve, welche die Rk. darstellt, hört bei fast demselben Punkt auf linear zu sein, wenn der Zeitfaktor konstant gehalten, aber die Menge des einwirkenden Enzyms geändert wird.

Die günstigste Temperatur für die Einw. ist fast genau 50°; zerstört wird das Enzym bei 71°. Die Geschwindigkeit der Einw. wird durch Ggw. sowohl von SS. wie von Alkalien verringert. Na-Acetat übt bis zu 1% auf die Geschwindigkeit der Einw. keinen Einfluſs aus. Antiseptika wirken hemmend, und zwar Formalin in ausgedehntestem, Borsäure in geringstem Maſse. Emulsin vermag die Indigogärung hervorzurufen, hat aber nur eine sehr schwache Wirkung. Ob das Indigoenzym Amygdalin zu zers. vermag, ist zweifelhaft. Myrosin kann einen Extrakt der Indigopflanze nicht vergären, und das Indigoenzym vermag Sinigrin nicht zu vergären. Für die Existenz einer Oxydase in der Indigopflanze sprechende Tatsachen wurden nicht beobachtet. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 139—40. 11/6. [2/6.*].)

HENLE.

Bertani Tomei, *Analysen von frischen Kastanien und Betrachtungen über ihren Nährwert und ihr Düngebedürfnis.* Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. gefundenen Zahlen, bezogen auf 100 g frische, entschälte Kastanien mit einem Wassergehalt von 53,75, bezw. 53,96%:

	Probe I.	Probe II.		Probe II.
I. Extrakt aus dem bei 100° in W. l. Teile	9,28	11,80	Asche:	
a) Glucose	0,505	1,204	a) unrein	1,722
b) Saccharose	—	4,756	b) rein	1,200
c) Tannin	0,9	—	P_2O_5	0,219
d) Rohprotein	—	1,131	SiO_2	0,014
e) Reinprotein	—	0,103	SO_3	0,100
II. Unlöslich in Wasser			K_2O	0,274
a) Stärke	8,010	8,739	Na_2O	0,399
b) Fett	1,83	1,984	CO_2	0,406
c) Rohprotein	3,348	5,231		
d) Reinprotein	2,428	3,881	Schalengehalt von frischen Kastanien	17,177%
e) Verdauliches Protein	—	1,669		
f) Unverdauliches Protein	—	2,212		

Der Nährwert der frischen Kastanien ist nur gering. Zur Düngung würde sich am meisten Stallmist empfehlen, als dessen Ersatz Düngung mit Lupinen (1—3 Zentner pro ha), Thomasschlacke (1—2 Zentner) und KCl, bezw. K_2SO_4 (20—30 kg) sich eignen dürfte. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 185—99.) ROTH-Breslau.

C. R. Marshall, *Physiologische Wirkung der Alkaloide der Jaborandiblätter.* Die Verss. wurden im Anschluſs an die chemische Unters. JOWETTs über die Bestandteile der Jaborandiblätter ausgeführt. Nach ihm enthalten diese Blätter drei Alkaloide: Pilocarpin, Isopilocarpin u. Pilocarpidin. Eine dem Jaborin entsprechende Verb. konnte weder chemisch, noch physiologisch nachgewiesen werden. Dagegen

kommt eine dem Atropin ähnliche Verb. in MERCKs Jaborin vor, welches im übrigen hauptsächlich aus Pilocarpin und Isopilocarpin besteht. Pilocarpin wirkt auf die sogenannten Nervenendigungen des Herzens; seine Wirkung ist in fast allen Punkten vergleichbar der elektrischen Reizung des Vagus. Pilocarpin und Atropin sind physiologische Antagonisten; eine kleine Dosis Atropin hebt die Wirkung grofser Mengen Pilocarpins auf. Isopilocarpin wirkt wie Pilocarpin, aber schwächer; noch weniger wirksam, aber im gleichen Sinne, erweist sich Pilocarpidin. — Der Homopilopsäurekern des Pilocarpinmoleküls wirkt wie eine haptophore Gruppe. Der Einfluſs der Glyoxalingruppe ist noch unbekannt. (Journ. of Physiology **31**. 120—56. 3/5. Dundee. Pharm. Lab. of the Univ. College.) KRÜGER.

C. Mannich u. **W. Brandt**, *Über die Wurzel von Heteropteris pauciflora Juss., eine neue Verfälschung der Ipecacuanha.* Die von BRANDT ausgeführte botanisch-pharmakognostische Unters. der Wurzel der zur Familie der Malpighiaceae gehörenden Heteropteris pauciflora ergab, daſs auch diese neue Verfälschung der Ipecacuanha mit Sicherheit im Pulver der echten Droge nachgewiesen werden kann. Von der echten Ipecacuanha unterscheidet sich die Wurzel von Heteropteris durch das Fehlen von Stärke und Oxalat**nadeln**, sowie durch das Vorhandensein von Oxalat**drusen**, Farbstoffzellen, echten Gefäſsen und gröſseren Mengen von Holzparenchym. Das Hauptergebnis der von MANNICH unternommenen chemischen Unters. — es standen nur 10 g Wurzel zur Verfügung — war die Abwesenheit von Alkaloiden. Gefunden wurden in geringer Menge ein in konzentrisch angeordneten Nadeln kristallisierender, N-haltiger Körper vom F. 109°, ein sich mit $FeCl_3$ grün färbender Gerbstoff und beträchtliche Mengen eines äuſserlich der Stärke oder dem Dextrin ähnlichen, aber linksdrehenden Kohlehydrats. (Vgl. folgendes Ref.) (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 297—302. [28/5.] Steglitz. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

C. Mannich, *Über ein hochmolekulares Kohlehydrat aus der Wurzel von Heteropteris pauciflora.* Zur Unters. wurde ein von PECKOLT, Rio, in folgender Weise dargestelltes Prod. benutzt. Die mit A. erschöpfte Wurzel wurde mit sd. W. extrahiert, die wässrige Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Bleiacetat gefällt. Die vom Bleiniederschlag abfiltrierte Flüssigkeit wurde sodann entbleit, zum dünnen Sirup eingedampft und mit Alkohol versetzt, bis keine weitere Trübung mehr bemerkbar war. Die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrierte alkoh. Fl. schied zu Beginn des Eindampfens eine weiſse Substanz, das Untersuchungsobjekt, aus. Weiſses, im Äuſseren der Stärke ähnliches, aus mkr. Körnern bestehendes, äuſserst hygroskopisches Pulver von schwachem, nicht süſsem Geschmack. Zeigt nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator oder bei 100° die Zus. $C_6H_{10}O_5 + {}^1/_6H_2O$, bleibt beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bis 140° unverändert, erweicht dann, ist bei 160° dickflüssig, aber nicht durchsichtig, fängt bei 195° an infolge Schäumens sich auszudehnen und geht bei 210° infolge Zers. im Röhrchen ziemlich rasch in die Höhe. Die Substanz ist in k. W. sl., in h. W. all., reduziert auch bei längerem Kochen FEHLINGsche Lsg. nur spurenweise, gibt mit Barytw. einen weiſsen Nd., reduziert ammoniakalische Silberlsg. bei kurzem Kochen, bildet mit Phenylhydrazin und NaCl in ganz schwach essigsaurer Lsg. auf dem Wasserbade nur eine winzige Menge Osazon, ist in unveränderter Form nicht gärungsfähig, $[\alpha]_D^{20} = -40{,}98°$ (in 6,068%ig. wss. Lsg.). Das erwähnte *Heteropterin* genannte Kohlehydrat liefert bei der Hydrolyse ausschlieſslich Lävulose; es dürfte wie eine Reihe ähnlicher Kohlehydrate — am meisten Ähnlichkeit zeigt es mit dem Triticin — aus einem Gemisch von Kondensationsprodd. der Lävulose bestehen. (Ber. Dtsch. pharm. Ges **14**. 302—8. [28/5.] Steglitz. Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

Frederick Belding Power und **Frank Howorth Gornall**, *Die Bestandteile der Chaulmoograsamen.* Die Samen, welche das Chaulmoograöl des Handels liefern, leiten sich ab von Taraktogenos Kurzii (King), einer in Burmah einheimischen Pflanze, u. nicht, wie man bis vor kurzem annahm, von Gynocardia odorata (R. Br.). Die Unters. der Samen ergab die folgenden, von den Beobachtungen anderer Autoren (vgl. SCHINDELMEISER, Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 164; C. **1904**. I. 1607) in vieler Hinsicht abweichenden Resultate. Sie enthalten ein hydrolytisches Enzym und eine unbeständige Cyanverb., die beim Zerquetschen der Samen mit dem Enzym unter B. von HCN reagiert; Verss., diese Verb. zu isolieren, verliefen ergebnislos. Beim Ausspressen liefern die Samen 30,9% eines fetten Öls, welches die folgenden Konstanten aufwies: F. 22—23°, D^{25}. 0,951, D^{45}. 0,940, $[\alpha]_D^{15} = +52°$, Säurezahl 23,9, Verseifungszahl 213, Jodzahl 103,2.

Bei der Hydrolyse ergab das fette Öl Glycerin, sehr geringe Mengen Phytosterin, $C_{26}H_{43}OH$ (F. 132°), und ein Gemisch von Fettsäuren (F. 44—45°, $[\alpha]_D = +52{,}6°$ in Chlf., Säurezahl 215, Jodzahl 103,2), das in der Hauptsache aus homologen, einer Serie $C_nH_{2n-4}O_2$ zugehörigen SS. bestand; diese Serie enthält einen geschlossenen Ring und eine Äthylenbindung, u. bisher ist keins ihrer Glieder aus einem fetten Öl isoliert worden. Das höchste Homologe, welches zugegen war und in reinem Zustand erhalten wurde, kristallisiert aus organischen Lösungsmitteln in Blättchen vom F. 68°, hat Kp_{20}. 247—248°, $[\alpha]_D = +56°$, entspricht der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ und soll „*Chaulmoograsäure*" genannt werden; sie verbindet sich mit nur 2 Atomen Br oder J. *Palmitinsäure* wurde gleichfalls aufgefunden; vermutlich ist auch ein nahes Homologes der Chaulmoograsäure zugegen, das aber zu einer Serie von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ mit 2 Äthylenbindungen gehört. Undekylsäure und Oxysäuren waren abwesend, und eine der Hypogäasäure entsprechende S. konnte nicht isoliert werden. Die „Gynocardinsäure" früherer Autoren ist vermutlich ein Gemisch verschiedener Substanzen.

Der „Preßkuchen" gab neben Ameisensäure u. Essigsäure sehr geringe Mengen flüchtiger Ester, die den charakteristischen Geruch der Samen besaßen, und erhebliche Mengen einer neutralen, mit Chaulmoograsäure isomeren, öligen *Substanz*, $C_{18}H_{32}O_2$, vom Kp_{18}. 214—215°, D^{16}_{16}. 0,9066 und $[\alpha]_D = +42{,}4°$. (Proceedings Chem. Soc. **30**. 135—36. 11/6. [2/6.*].) HENLE.

Frederick Belding Power und **Frank Howorth Gornall**, *Die Konstitution der Chaulmoograsäure. Teil I.* Der durch Esterifizieren der Chaulmoograsäure (vgl. vorst. Ref.) mittels HCl zu gewinnende *Chaulmoograsäuremethylester*, $C_{17}H_{31}\cdot CO_2CH_3$, hat F. 22°, Kp_{20}. 227°, D^{25}_{25}. 0,9119, $[\alpha]_D^{15} = +50°$ in Chlf.; *Chaulmoograsäureäthylester*, $C_{17}H_{31}\cdot CO_2C_2H_5$, ist ein farbloses Öl vom Kp_{20}. 230°, D^{15}_{15}. 0,9079 und $[\alpha]_D^{20} = +50{,}7°$. *Chaulmoograsäureamid*, $C_{17}H_{31}\cdot CONH_2$, schm. bei 106° und hat $[\alpha]_D^{27} = +57{,}3°$ in Chlf. — Bei Einw. von HBr auf Chaulmoograsäure in Eisessiglsg. entsteht *Bromdihydrochaulmoograsäure*, $C_{17}H_{33}Br\cdot CO_2H$, F. 36—38°, optisch inaktiv. — Chaulmoograsäureäthylester absorbiert in der Kälte 2 Atome Br und ergibt *Dibromdihydrochaulmoograsäureäthylester*, $C_{17}H_{31}Br_2\cdot CO_2C_2H_5$, Öl. — Durch Behandlung von Chaulmoograsäure mit Na und sd. Amylalkohol wird die Äthylenbindung nicht gelöst, vielmehr bilden sich *Chaulmoogrylalkohol*, $C_{18}H_{33}OH$, F. 36°, $[\alpha]_D = +58{,}4°$, und *Chaulmoograsäurechaulmoogrylester*, $C_{17}H_{31}\cdot CO_2C_{18}H_{33}$, F. 42°.

Durch Reduktion von Bromdihydrochaulmoograsäure mit Zn und A. oder von Chaulmoograsäure mit HJ u. P erhält man *Dihydrochaulmoograsäure*, $C_{17}H_{33}\cdot CO_2H$, F. 71—72°, Kp_{20}. 248°, inaktiv. Bei der Behandlung von Chaulmoograsäure mit HJ und P bildet sich außerdem *Chaulmoogren*, $C_{18}H_{34}$, Kp_{20}. 193—194°. *Dihydrochaulmoograsäuremethylester*, $C_{17}H_{33}\cdot CO_2CH_3$, hat F. 26—27°, Kp_{20}. 222—223°. — Durch geschm. kaustisches Alkali wird Chaulmoograsäure auch bei 300° nicht ange-

griffen. — Bei der Oxydation mit k. $KMnO_4$ (1 Atom O) liefert sie *Dioxydihydrochaulmoograsäure*, $C_{17}H_{31}(OH)_2 \cdot CO_2H$, F. 102°; bei Verwendung einer 4—5 O-Atomen entsprechenden $KMnO_4$-Menge entstehen Ameisensäure und 2 zweibasische *Säuren* von der Zus. $C_{15}H_{28}(CO_2H)_2$ und $C_{15}H_{28}O(CO_2H)_2$. Letztere schm. bei 128°. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 136—37. 11/6. [2/6.*].) HENLE.

G. André, *Über die Veränderungen, welche die Zusammensetzung der Samen während des Reifeprozesses erfährt.* Der Samen erleidet während des Reifens Veränderungen in seinem Wassergehalt, sowie in der Natur und dem Mengenverhältnis der in ihm enthaltenen Salze, N-Substanzen und Kohlehydrate. Studiert wurden in dieser Hinsicht die Samen der weifsen Lupine, der spanischen Bohnen und des Mais, und zwar von dem Augenblick an, wo ein Sammeln derselben möglich war, bis nahe zur völligen Reife. Das Reifen eines Samens wird u. a. durch die fortschreitende Umwandlung der wasserl. Kohlehydrate in unl., durch verd. SS. verzuckerbare Kohlehydrate charakterisiert. Der Gesamt-N, bezogen auf 100 Trockeneinheiten, nimmt während der Reifeperiode zu, während sein Prozentgehalt bei den ganz jungen Samen gröfser ist, wie bei den reifen. Das letztere gilt auch für den Prozentgehalt an Gesamtasche. Eine vergleichende Unters. der Veränderungen des Wassergehaltes der Samen einerseits und der Samenschoten, bezw. -achsen andererseits während des Reifens ergab, dafs in der ersten Hälfte der Reifeperiode der Wassergehalt der Schoten, bezw. Achsen und Samen nahezu gleich ist, während in der zweiten Hälfte der Reifeperiode ein gröfserer Unterschied sich entw. Mit dem letzteren korrespondiert ein sehr deutliches Fortschreiten des Samens. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1510—12. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

Eug. Charabot u. **G. Laloue**, *Verteilung einiger organischer Substanzen in der Orangenblüte.* Vff. haben die Blütenknospen und die voll entwickelten Blüten getrennt untersucht und dabei folgendes gefunden. Die Blüte wird während ihrer Entfaltung wasserreicher; die Blütenblätter enthalten mehr W., als die übrigen Blütenorgane zusammen, und die ganze Blüte enthält wiederum mehr W., als das Blatt und der Stengel. Der absolute Gehalt an flüchtiger S. nimmt in der Blüte während ihrer Entfaltung zu; er verteilt sich ziemlich gleich unter die Blütenblätter und die übrigen Blütenorgane. Der Prozentgehalt an flüchtiger S. nimmt in der frischen und Trockensubstanz während des Aufblühens der Blüte ab; er ist in der Trockensubstanz der Blütenblätter gröfser, als in den übrigen Teilen der Blüte zusammengenommen. Die Hauptmenge des äth. Öles der Blüte befindet sich in den Blumenblättern; letztere enthalten auch den gröfsten Prozentgehalt an Öl. Während der Blütezeit nimmt das Gewicht des äth. Öles in der Blüte merklich zu, und zwar vermehrt sich hauptsächlich der Ölgehalt der Trockensubstanz. Im Gegensatz zu dem, was im Blatt und im Stengel vor sich geht, ist die B. und Anhäufung der Riechstoffe in der Blüte eine weit lebhaftere, wenn das Organ in voller Entw. ist, als zu einer früheren Zeit.

Die Analysen der aus den verschiedenen Teilen der Blüte isolierten äth. Öle führten zu nachstehenden Schlufsfolgerungen. Während der Entw. der Blüte reichert sich das Öl an Estern von Terpenalkoholen, Anthranilsäuremethylester u. Gesamt.-A., an. Das Verhältnis zwischen der Menge an gebundenem und Gesamt-A. vergröfsert sich; die Esterifizierung setzt sich also, wenn auch langsam, in der Blüte fort, doch ist sie hier wesentlich weniger vollständig, wie im Blatt und Stengel. Der Geraniolgehalt des äth. Öles nimmt zu, der Linaloolgehalt ab, so dafs das Alkoholgemisch geraniolreicher wird. Zwischen dem äth. Öl der Blumenblätter und dem der übrigen Blütenorgane treten nach der Entw. der Blüte keine merklichen Unterschiede in

der Zus. mehr hervor, immerhin ist das erstere etwas reicher an Anthranilsäureester, als das letztere. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1513—14. [13/6.*].)
DÜSTERBEHN.

M. E. Pozzi-Escot, *Giftigkeit von Chromverbindungen gegenüber niederen Pilzen, besonders gegen Saccharomyceten.* Vf. verglich die Wirkung bei Zellen gleicher Art und gleichen Ursprungs und prüfte zuerst das Verhalten gegenüber in Bierwürze gezüchteten Saccharomyceten. Er brachte in eine Reihe von 1 l fassenden Kolben neutrale und sterilisierte Würze, machte antiseptisch, besäte mit ziemlich bedeutenden Mengen untergäriger Hefe, hielt die Temperatur auf 19—20°, bestimmte nach regelmäfsigen Zwischenräumen in der aseptischen Probe die Dichte, berechnete die totale Verminderung und die relative zwischen der augenblicklichen und der vorhergehenden Messung und erhielt folgende Resultate: Die giftige Wirkung der Cr-Salze hängt von der Natur der Verb. ab, in welcher das Cr enthalten ist; sie ist von den untersuchten Verbb.: $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, Chromsäure u. Chromalaun, am stärksten bei Chromsäure, am geringsten bei Chromoxydsalzen. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Distr. **21**. 1141—42. Mai. Inst. JACQUEMIN. Lab. de Recherches.)
BLOCH.

M. Lambert u. **E. Meyer**, *Wirkung der n-Strahlen auf die biologischen Erscheinungen.* Keimungsverss. mit Kresse- und Baumwollsamen ergaben zwar eine Erhöhung der Aktivität des Protoplasmas unter dem Einflusse der n-Strahlen, jedoch war dieselbe nicht dauernd, sondern hielt nur bis zu einem gewissen Stadium des Wachstums an. Lösliche Enzyme (Amylase, Speichel, Invertin) wurden in ihrer Wirkung nur sehr schwach gehemmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1284—85. [24/5.*].)
PROSKAUER.

Hans Koeppe, *Studium der Toxine und Antitoxine und das Lackfarbenwerden roter Blutscheiben.* Vf. weist in den Unterss. von ARRHENIUS und MADSON (Z. f. physiol. Ch. **44**. 1; C. **1903**. II. 173) mehrere methodische Versuchsfehler nach, durch welche die Abweichungen von seinen eigenen Ergebnissen (PFLÜGERs Arch. **99**. 33; C. **1903**. II. 1015) zum Teil erklärt werden. 1. Die roten Blutkörperchen müssen zur Lsg. des Hämolysins, des Alkalis oder des destillierten W. hinzugegeben werden, um konstante u. sichere Resultate zu erhalten. Verfährt man umgekehrt und setzt das Hämolysin etc. zu einer Aufschwemmung roter Blutkörperchen, so erhält man inkonstante Resultate, wie sie von ARRHENIUS und MADSON beobachtet wurden. 2. ARRHENIUS und MADSON haben bei ihren Verss. den verschiedenen Gehalt der Mischungen an NaCl nicht berücksichtigt. 3. Zur Best. der hämolytischen Wirkung des NH_3 darf NaCl-Lsg. nicht verwendet werden, sondern nur Lsgg. von Rohrzucker oder $MgSO_4$. 4. Gerade bei Verss. mit NH_3 kommt auf die Zeitdauer des Vers. sehr viel an. — Hiernach erklärt sich, weshalb ARRHENIUS und MADSON aus ihren Verss. mit Alkali u. NH_3 schliefsen können, dafs das Lackfarbenwerden des Blutes nicht abhängt von dem Gehalte der Mischungen an OH-Ionen, während umgekehrt die Resultate des Vfs. gerade für eine solche Abhängigkeit sprechen. (PFLÜGERs Arch. **103**. 140—48. 6/6. Gieſsen.)
KRÜGER.

Wilhelm Biltz, *Ein Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge.* (Z. f. physik. Ch. **48**. 615—23. 1/7. — C. **1904**. II. 136.)
VOLLAND.

P. Pastrovich, *Über die Selbstspaltung roher tierischer Fette.* Bei Fortsetzung der Arbeit über den Einfluſs der Ggw. von Eiweiſskörpern auf Fette (PASTROVICH u. ULZER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 209; C. **1903**. I. 483; vgl. auch DIETERICH, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **6**. 168. 181. 201) zeigte sich, daſs Leimsubstanz stark

fettspaltend wirkt; Vf. untersuchte, mit welchen Mitteln in einem natürlichen Gemisch von Leimsubstanz und rohem, tierischem Fett letzteres quantitativ zerlegt werden könne, was bei Rohtalg von praktischem Wert wäre. Die Selbstspaltung wird wahrscheinlich durch die Zersetzungsprodd. der Leimsubstanz der das Fett einhüllenden Membrane verursacht, denn geschmolzener Talg, welcher längere Zeit mit den Grieben stehen bleibt, säuert schnell, und weiter sprechen die Versuchsresultate dafür, welche aus Tabellen des Originals zu ersehen sind. Bei *Kottonöl* (alle Verss. wurden in verschlossenen Flaschen, im Dunkeln, bei 35°, mit Zusatz von 6% W. ausgeführt und die SZZ. bestimmt) ist die Spaltung bei Ggw. von 10% getrockneter und zerhackter Membrane größer als bei Ggw. von 5%; H_2SO_4 wirkt stets, KOH nur anfangs ungünstig; bei Rohtalg erhöht Zusatz von 12—18% W. die Spaltung (das im Rohfett enthaltene W. ist für den Abbau der Eiweißkörper ungenügend), wenig NH_3 u. KOH wirken befördernd, viel hemmend, verd. Mineralsäuren und 2%ig. Chloralhydratlsg. verzögernd, und 2%ig. Sublimatlsg. aufhebend auf die Spaltung. — Im Gemisch von Kottonöl u. Rohtalg wird nur $^2/_3$ des rohen, bei gleichen Teilen geschmolzenem und rohem Talg letzterer vollständig u. noch $^1/_4$ des ersteren gespalten. Zu Beginn der Spaltung tritt freies NH_3 auf, die Fettsäuren enthalten Ammoniakseifen und müssen unter Zusatz von verd. S. geschmolzen u. die SZ. unter Innehaltung besonderer Maßregeln bestimmt werden. Stets war starker Geruch nach Ameisensäure wahrzunehmen. — Oleïnreicher Rohtalg hat größere Spaltungsgeschwindigkeit als oleïnarmer. Der Rohtalg verschiedener Körperteile zeigt verschiedene Zus. —

Die Spaltung kann nicht auf Enzyme zurückgeführt werden; es ist weder aus den Membranen, noch aus dem Fett ein Ferment zu isolieren; wahrscheinlich sind aerobe Mikroben vorhanden, welche den Abbau von Eiweiß, B. von NH_3 u. dadurch Verseifung der Fette verursachen. Die Menge des NH_3 ist gering, für die Spaltung größerer Mengen Neutralfetts nimmt Vf. katalytische Ursachen an. (Monatshefte f. Chemie **25**. 355—64. 31/5. [14/1.].) BLOCH.

F. A. Bainbridge, *Anpassungsvermögen des Pankreas.* Vf. bestätigt mehrere Beobachtungen von WEINLAND und anderen: 1. Das Pankreas erwachsener Hunde enthält normalerweise keine Laktase, obwohl dies Ferment in der Darmschleimhaut vorkommt. Wenn aber solche Hunde 2 oder mehr Wochen mit Milch gefüttert werden, kommt in dem mit Hilfe von Sekretin gewonnenen Pankreassaft regelmäßig Laktase vor. 2. Die Entstehung der Laktase ist durch die Laktose verursacht, welche aber nur per os gegeben, nicht subkutan injiziert, das Pankreas zur Erzeugung der Laktase anregt. — Als eigene Resultate des Vfs. sind zu erwähnen: Die Laktase des Pankreas steht nicht in genetischer Beziehung zu der der Darmschleimhaut; vielmehr ist die erstere ein Prod. des Pankreas selbst, welches sich auf diese Weise der Milchdiät anpaßt. Subkutane Injektion von Extrakten der Darmschleimhaut eines mit Milch ernährten Hundes veranlaßt bei einem mit Biskuit ernährten Hunde das Pankreas zur Ausscheidung von Laktase. Extrakte der Darmschleimhaut von mit Biskuit gefütterten Hunden sind wirkungslos. Die Anpassung des Pankreas an die Milchdiät wird durch einen chemischen Körper bewirkt, der unter dem Einflusse der Laktose in der Darmschleimhaut entsteht, von hier durch die Blutbahn dem Pankreas zugeführt und letzteres zur Erzeugung der Laktase anregt. Die Vermutung, daß es verschiedene Sekretine gäbe, und eins derselben mit dem fraglichen Körper identisch wäre, fand keine Bestätigung. Vielmehr ist das Sekretin ein einheitlicher bestimmter Körper, der mit dem Anpassungsvermögen des Pankreas nichts zu tun hat, sondern dieses Organ nur zur Sekretion der jeweilig vorhandenen Enzyme anregt. Das Pankreas eben geborener Tiere enthält keine Laktase; sie

stellt sich aber nach wenigen Tagen ein. (Journ. of Physiology **31**. 98—119. 3/5. London. Physiol. Lab. Univ.-College.) KRÜGER.

M. Gonnermann, *Hemmender Einfluſs fremder Moleküle bei der Wirkung der Histozyme und Fermente auf Amide und Glykoside.* (Vgl. Apoth.-Ztg. **18**. 192; C. **1903**. I. 960.) Zur Berichtigung früherer Angaben wird mitgeteilt, daſs Formanilid nicht, wohl aber Acetamid durch Emulsin (geprüft wurden Präparate von MERCK, KAHLBAUM und ein von R. KOBERT zur Verfügung gestelltes) gespalten wird. — Die Resultate der Verss., durch welche der hemmende Einfluſs von KCl, $(NH_4)_2SO_4$ und Chininchlorid auf die spaltende Wirkung des Emulsins, des Leber- und Nierenhistozyms auf Benzamid, Formamid, Helicin, Salicin und Amygdalin ermittelt wurde, sind in der folgenden Tabelle mitgeteilt. Hierin bedeuten: + = absolute Hemmung, — = keine Hemmung oder Verzögerung, ? = Verzögerung und 0 = ohne Wirkung.

Ferment	Benzamid	Zeit	Formamid	Zeit	Helicin	Zeit	Salicin	Zeit	Amygdalin	Zeit
				KCl (25%ige Lsg.)						
Emulsin . .	0		0		—	2 Min. 2 „	?	45 Min. 133 „	—	4 Min. 3 „
Leber	—	6 Stdn. 6 „	—	24 Stdn. 24 „	—	5 „ 5 „	?	30 „ 18 „	+	
Niere	?	6 „ 24 „	?	24 „	—	28 Stdn.	0		0	
				Chininchlorid (4%ige Lsg.)						
Emulsin . .	0		0		?	5 Min. 10 „	?	45 Min. 109 „	—	4 Min. 5 „
Leber	—	6 Stdn. 6 „	—	24 Stdn. 24 „	?	5 „ 35 „	+	24 Stdn. absol.	?	10 Stdn. 12 „
Niere	+		+		+		0		0	
				$(NH_4)_2SO_4$ (25%ige Lsg.)						
Emulsin . .	0		0		—	4 Min. 5 „	?	45 Min. 180 „	—	4 Min. 6 „
Leber	—	6 Stdn. 6 „	+		—	5 „ 5 „	+		—	4 „
Niere	?	6 „ 36 „	?	24 Stdn. 36 „	?	20 Stdn. 36 „	0		0	

Von den durch Klammern verbundenen Zahlen des Stabes „Zeit" gibt jedesmal die obere die Spaltungszeit des Ferments ohne Salzzusatz, die untere die Zeit bei höchstem Salzgehalt an. (PFLÜGERs Arch. **103**. 225—56. 23/6.) KRÜGER.

A. Bach und **R. Chodat**, *Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. IX. Geschwindigkeit der Peroxydasereaktion.* Von den Oxydationsvorgängen, die durch das System Peroxydase-Hydroperoxyd bewirkt werden,

kann die Einw. auf HJ u. Titration des gebildeten freien J mit $Na_2S_2O_3$ zur Best. der Rk.-Geschwindigkeit dienen. Aus den Verss., bezüglich deren Details aufs Original verwiesen werden muſs, folgt, daſs die Geschwindigkeit der Peroxydaserk. dem Massenwirkungsgesetz folgt, so daſs die Peroxydase in eine Klasse mit den Enzymen Lab, Invertin und Katalase gehört. Im Gegensatz zu OPPENHEIMER sprechen sich die Vff. für die Fermentnatur der Peroxydase aus, da diese alle charakteristischen Enzymeigenschaften besitzt, wie Spezifität, Zerstörbarkeit durch Hitze u. Abstammung von organisierter Materie. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2434—40. 25/6. [8/6.] Genf. Pflanzenchem. Lab. des Botanischen Instituts.) NEUBERG.

P. Schierbeck, *Chemische Zusammensetzung der Fäces bei verschiedener Nahrung.* Nach Unterss. von PRAUSNITZ ist die Prozentzahl des N in den Fäces bei demselben Individuum bei ganz verschiedener, aber gut verdaulicher Nahrung sehr konstant. Bei vollständig ausgenutzter Nahrung enthalten die Fäces fast stets 8% N; der Prozentsatz sinkt, wenn die Nahrung unverdaulicher wird. Auch der Asche- u. Fettgehalt bildet bei normaler Nahrung einen recht konstanten, von Individuum zu Individuum wenig schwankenden Bruchteil der Fäkalmassen. Die Verbrennungswärme der Fäces ist nach RUBNER ebenfalls ziemlich konstant. Dieses auffallende Verhalten erklärt PRAUSNITZ durch die Annahme, daſs die Darmsäfte, nicht unverdaute Speisereste den Hauptteil der Fäces bilden. Nach zahlreichen Verss. des Vf., der Trockensubstanz, Gesamtstickstoff, Albuminstickstoff, Fett, Asche, Zellulose u. Pentosanmenge in Nahrung und im Kot untersucht, liegen die Verhältnisse weit komplizierter. Vf. variiert die Nahrung sehr stark, arbeitet mit 4 Versuchspersonen u. läſst vielfach Doppelanalysen ausführen. Trotz ganz verschieden zusammengesetzter Nahrung ist die Zus. der Fäces einer Person für alle sieben untersuchten Bestandteile auffallend konstant. Wenn der N-Gehalt der Nahrung von 1,2% (Reis) bis 6,3% (Klippfisch) schwankt, schwankt der Gesamtstickstoffgehalt der Fäces bei einer Versuchsperson nur zwischen 3,9 und 4,4, der Albuminstickstoff zwischen 3,5 u. 3,4%. Ähnliches gilt für die anderen Bestandteile. Bei dem Individuum, mit dem die meisten Verss. angestellt sind, ist der mittlere N-Gehalt der Fäces 4,3% für schlecht und gut ausgenutzte Kost, während diese Zahl nach PRAUSNITZ nur für schlecht verdauliche Kost gilt, und für leicht verdauliche fast doppelt so hoch sein sollte. Zwei andere Versuchspersonen zeigen das von PRAUSNITZ gefundene Verhalten, d. h. weit höheren und stärker schwankenden N-Gehalt. Vf. unterscheidet nach dem N-Gehalt der Fäces drei Typen: 1. geringer N-Gehalt (ca. 4%) bei jeder Nahrung, 2. relativ hoher N-Gehalt (6—7%) bei jeder Nahrung, 3. ca. 4% N bei schwerer, ca. 6% bei gewöhnlicher und 7—8% N bei ganz leicht verdaulicher Kost. Der Albuminstickstoff war bei den verschiedenen Personen fast gleich, auch wenn der Gesamtstickstoff schwankte. Bei manchen Individuen schwankt bei verschiedener Nahrung wohl die Menge des Kotes und damit der Ausnutzungsgrad stark, die prozentuale Zus. aber ändert sich wenig. Die Pentosanmengen stammen hauptsächlich aus unverdauten Speiseresten. Ihr Prozentsatz ist aber — trotz ganz verschiedenen Pentosangehalts der Nahrung — auffallenderweise recht konstant und die Schwankungen sind von dem Pentosangehalt der Nahrung nicht direkt abhängig. Eine Erklärung des Gesamtbefundes zu geben, ist kaum möglich. PRAUSNITZ' Annahme kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. Dem Darmkanal scheint eine Art Regulierungsfähigkeit zuzukommen, die sich auf N-haltige Speisereste u. Kohlehydrate erstreckt. Es scheint — entgegen der gewöhnlichen Ansicht, daſs bei normalen Individuen keine wesentlich verschiedene Kostausnutzung auftritt —, daſs den verschiedenen N-Gehalten der Fäces (Typus 1 u. 2 s. o.) auch recht verschiedene Ausnutzung entspricht. (K. Danske Vid. Selsk. Forh. **1904**. 23—51. Kopenhagen. Hyg. Lab. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Jacques Loeb, *Über Befruchtung, künstliche Parthenogenese und Cytolyse des Seeigeleies.* Die künstliche Parthenogenese kann bei Seeigeleiern, welche im allgemeinen wenig Neigung zur parthenogenetischen Entwicklung zeigen, durch Erhöhung der Konzentration des umgebenden Seewassers um 30—50% herbeigeführt werden. Hiernach ist zu vermuten, daſs die Wasserabgabe von seiten des Eies der wesentliche Umstand bei der künstlichen Parthenogenese ist. Während bei der Befruchtung des Seeigeleies durch ein Spermatozoon eine Befruchtungsmembran gebildet wird, findet dieser Vorgang bei der durch Erhöhung der Konzentration des Seewassers eingeleiteten Entwicklung nicht statt, wird aber durch starke Steigerung des osmotischen Druckes in kurzer Zeit hervorgerufen. Taucht man unbefruchtete Eier von Strongglocentrotus purpuratus in eine $1^1/_2$—$2^1/_2$-n. NaCl-Lsg. oder in eine 2—$2^1/_2$-n. Rohrzuckerlsg. ein, so erfolgt zunächst eine Schrumpfung des Eies, dann Schwellung und Membranbildung und schlieſslich, häufig, aber nicht immer, Cytolyse. (PFLÜGERs Arch. **103**. 257—65. 23/6. Berkeley, Cal. R. SPRECKELS Physiol. Lab. of the Univ. of California.) KRÜGER.

W. P. Wheeler, *Bedeutung der Mineralstoffe für die Ernährung von Hühnern.* Die Ausnutzung der Nahrung, sowohl rein pflanzlicher wie gemischter, und das Wachstum wird bei Hühnern durch Beimischung von mineralischen Bestandteilen gefördert; als Beimengungen wurden gewählt Sand, Knochenasche, Floridaphosphat (enthaltend 32,4% Phosphorsäure) und Austernschalen (enthaltend 94% $CaCO_3$). Die Wirkung der Austernschalen, welche auſserdem den Tieren nicht zuträglich sind, wird von jedem der anderen Beimischungen übertroffen. Gleichzeitiger Zusatz zweier mineralischer Bestandteile übertrifft die Wirkung jedes einzelnen: so haben Floridaphosphat + Sand, ebenso Knochenasche + Austernschalen besseren Erfolg als Sand allein. (Bulletin of the New-York Agricultural Experiment Station **242**. 294—314. Dez. 1903. Geneva. N.-Y.) KRÜGER.

H. Labbé u. **Morchoisne**, *Gröſse des Albuminbedürfnisses bei der Ernährung des Menschen.* Vff. zeigen an Ernährungsverss., die sie an einer Versuchsperson 38 Tage lang durchgeführt hatten, daſs man mit dem Eiweiſs in der Nahrung noch weiter heruntergehen könne, als HIRSCHFELD, KUMAGABA, LAPICQUE und besonders BREISACHER, welche 45 g Albumin für 24 Stunden als die ausreichende Durchschnittsmenge angaben. Sie haben die Beigabe von 88,5 g Eiweiſs zur Nahrung am Anfange ihrer Verss. bis auf 6,6 g am letzten Tage ermäſsigen können, ohne wesentliche Veränderungen des Körpergewichtes zu beobachten. Die B. von Harnstoff und seine Ausscheidung folgten im allgemeinen derjenigen des Gesamt-N. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1365—67. [30/5.*].) PROSKAUER.

A. Aggazzotti, *Der respiratorische Gaswechsel von Meerschweinchen auf dem Gipfel des Monte Rosa.* Der Gaswechsel ist bei Tieren bisher noch nie direkt im Hochgebirge studiert worden. Vf. fand, daſs auch bei Tieren wie beim Menschen individuelle Unterschiede sich zeigen, daſs bei einigen Meerschweinchen der respiratorische Gaswechsel auf dem Monte Rosa sogleich ein sehr starkes Ansteigen erfuhr, bei anderen dagegen sich gleich blieb. Für die Zeit- und Gewichtseinheit wird man aber unter der Einw. der verd. Luft ein leichtes Ansteigen der von den Tieren ausgeatmeten Kohlensäure durchweg anzunehmen haben; der absorbierte Sauerstoff bleibt konstant. Beim Aufenthalt in verd. Luft nehmen die Tiere an Gewicht zu. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 493—500. 1/5.* IV. Expedition auf den Monte Rosa unter Leitung von Prof. A. MOSSO.) ROTH-Breslau.

A. Mosso, *Über die Art und Weise, wie auf den Bergen die Empfindlichkeit*

für das eingeatmete Kohlensäureanhydrid abnimmt. Die in Turin und in der Capanna Regina Margherita (4560 m hoch) angestellten Verss. an sich und seinem Diener ergaben dem Vf., daſs die Empfindlichkeit für eingeatmetes CO_2 auf dem Hochgebirge abnahm. Selbst wenn man an sich gar keine Veränderungen unter der Einw. der verd. Luft merkt und keine Beschwerden fühlt, treten doch abweichende Zustände im Organismus auf, bezüglich deren noch auf das folgende Ref. hingewiesen sei. Die Einzelheiten der Versuchsergebnisse sind aus dem Original selbst zu ersehen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 519—28. 15/5. [1/5.*].)
ROTH-Breslau.

A. Mosso, *Die Schnelligkeit des Gaswechsels in den Lungen, Dauer der Reaktion für eingeatmetes Kohlensäureanhydrid. Aktive Ausatmung.* Die bei der Bergkrankheit beobachteten Beschwerden können nicht einer Verlangsamung des Gaswechsels zugeschrieben werden. CO_2 wird sehr schnell aus dem Blut eliminiert; eine Behinderung des Gaswechsels findet durch verd. Luft nicht statt. CO_2 wirkt in verd. Luft weniger intensiv, die Erregbarkeit der respiratorischen Centren nimmt ab. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 529—34. 15/5. [1/5.*].)
ROTH-Breslau.

Manfred Bial, *Ausscheidung von Menthol durch die Galle.* Vom Vf. war früher auf Grund gemeinsam mit O. HUBER ausgeführten Verss. behauptet worden, daſs dem Organismus einverleibtes Menthol denselben nicht nur mit dem Urin, sondern auch mit den Fäces verläſst, was von anderer Seite bezweifelt wurde. Die neueren Verss. zeigen nun, daſs nach subkutaner Injektion von in Olivenöl gel. Menthol in der Galle von Hunden und Katzen eine gepaarte Mentholverb. (wahrscheinlich Mentholglucuronsäure) erscheint. (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 39—41. 23/4. [9/4.] Berlin. Speziell physiol. Abteil. des physiol. Inst.)
KRÜGER.

Eduard Pflüger, *Im tierischen Körper sich vollziehende Bildung von Zucker aus Eiweiſs und Fett.* Vf. hält auch gegenüber den neueren Unterss. von LÜTHJE (Dtsch. Arch. f. klin. Medizin **79**. 499) und anderen an seiner in der Monographie des Glykogens (PFLÜGERs Arch. **96**. 1; C. **1903**. I. 1305) ausgesprochenen Ansicht fest, daſs die bisherige Annahme der Entstehung von Kohlehydrat aus Eiweiſs ihren Grund nur in Versuchsfehlern und daraus gezogenen falschen Schluſsfolgerungen hat, daſs vielmehr bei allen bekannten Verss. die Zuckerausscheidung aus präformiertem Glykogen des Organismus sich erklärt. Auch die Verss. von LÜTHJE (l. c.) an pankreaslosen Hunden, aus welchen wieder auf eine Zuckerbildung aus Eiweiſs geschlossen wird, sind falsch gedeutet: da der Maximalgehalt an Glykogen pro kg Hund nicht, wie LÜTHJE annimmt, 11 g ist, sondern nach SCHÖNDORFF 41 g beträgt, so genügt der Glykogengehalt des Organismus vollständig zur Deckung des ausgeschiedenen Zuckers. Dasselbe gilt für die von LÜTHJE (Deutsches Arch. f. klin. Mediz. **80**. 98) über B. von Zucker aus Glycerin angestellten Verss.; nur in einem Falle war hier die Menge des ausgeschiedenen Zuckers gröſser, als daſs sie durch den Vorrat des Organismus an Glykogen gedeckt werden konnte; Vf. nimmt hier als weitere Quelle des Zuckers die neben Glykogen im Organismus vorhandenen Kohlehydrate, nämlich freien Zucker, Glykoside und Glykoproteïde an. Ebensowenig wie die B. von Zucker aus Eiweiſs bewiesen ist, sind die Beweise für den Übergang von Aminosäuren, Leucin und Alanin, in Zucker als vollwertig anzusehen. Ehe an eine Entstehung von Zucker aus Eiweiſs zu denken ist, kämen nach Vf. wahrscheinlicher die Fette als Zuckerquelle in Betracht. (PFLÜGERs Arch. **103**. 1—66. 25/5. Bonn. Physiol. Lab.)
KRÜGER.

W. B. Drummond und **D. Noël Paton**, *Einfluſs von Adrenalinvergiftung auf*

die Leber, mit besonderer Berücksichtigung des Glykogens. Bei akuter Adrenalinvergiftung, wenn die Tiere nicht sofort, sondern erst nach mehreren Stunden eingehen, wird der Gehalt der Leber an Glykogen beträchtlich vermindert. Bei chronischer Vergiftung dagegen braucht der Glykogengehalt nicht notwendig verändert zu sein. (Journ. of Physiology **31**. 92—97. 3/5. Edinburgh. Lab. of the Royal College of Physicians.) KRÜGER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Fendler, *Nahrungsmittelchemie.* Vf. berichtet über Fortschritte und Bewegungen auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie in den Jahren 1902 u. 1903. (Z. f. angew. Ch. **17**. 650—55. 13/5. 678—85. 20/5. 711—15. 27/5. 744—50. 3/6. 774—77. 10/6.) WOY.

H. Droop Richmond, *Die Zusammensetzung der Milch mit besonderer Berücksichtigung des Baues der Fettkügelchen.* (Vergl. The Analyst **28**. 289; C. **1903**. II. 1199). Von den im Jahre 1903 im Laboratorium der Aylesbury Dairy Company untersuchten 33063 Milchproben stammten 15313 aus Farmen der Gesellschaft und zeigten im Durchschnitt:

	D.	Trocken-substanz	Fett	Fettfreie Trockensubstanz
Morgenmilch	1,0323	12,56%	3,62%	8,94%
Abendmilch.	1,0320	13,00 „	4,05 „	8,95 „
Durchschnitt	1,0322	12,78 „	3,83 „	8,95 „

Die ärmste Milch wurde im Juni, die beste im Oktober—November erzeugt. Es wurde darauf geachtet, ob sich ein Unterschied der auf verschiedenen Bodenformationen erzeugten Milch zeigte, ein solcher aber nicht wahrgenommen. Die fettfreie Trockensubstanz der nach dem Untergrund geordneten Milchproben war völlig gleich. Im Fettgehalte fanden sich Unterschiede bis 0,13%, die zu gering sind, um eine Schlufsfolgerung zuzulassen. Der Beobachtung von COLLINS (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 3; C. **1904**. I. 818), die Milch aus den nördlicheren Teilen Englands sei fettärmer, als die aus den südlicheren Teilen, kann Vf. nicht beitreten. Durch Zugabe von Ä-Chlf. zur Milch als Konservierungsmittel wird bei der GERBERschen Methode etwas mehr Fett gefunden.

STORCH hat (The Analyst **22**. 197; C. **97**. II. 667) die Ansicht vertreten, die Fettkügelchen der Milch seien mit einer halbfesten Haut einer Mucoidsubstanz der Zus. 6,42% Eiweifs, 1,03% Asche, 92,55% W. umgeben. BEAU (Revue générale du Lait II. **1903**. Nr. 15) ist dieser Ansicht beigetreten, während Vf. diese Auffassung bekämpft. STORCH legt besonders Gewicht auf den Umstand, dafs sich die Eiweifskörper nicht vollständig aus dem Rahm auswaschen liefsen. Diese Tatsache beweist aber nichts, da sich allgemein feste Körper in sehr feiner Verteilung aus Fll. ihrer mittleren D. nicht völlig abscheiden lassen. Wäre STORCHs Ansicht richtig, so müfste das Verhältnis zwischen Fett und Eiweifssubstanz unverändert bleiben, während sich tatsächlich mit einem Waschmittel höherer D. das Eiweifs weiter entfernen läfst, wie mit einer Fl. geringerer D., was auch STORCHs eigene Verss. bestätigen. Auch das Verhalten beim Centrifugieren deutet darauf hin, dafs Eiweifsstoffe und Fettkörperchen ohne nähere Verbindung in der Milch vorhanden sind. Gegen die Ansicht STORCHs spricht ferner, dafs auch bei stärkster Vergröfserung sich eine Aufsenschicht nicht wahrnehmen liefs, trotzdem das verschiedene Brechungs-

vermögen des Fettes und der angenommenen Eiweifshaut letztere hätte bemerkbar machen müssen. Nach STORCH soll die Membran beim Erhitzen W. verlieren, alsdann müfste die durchschnittliche D. der Fettkügelchen durch Erhitzen zunehmen, während das Umgekehrte der Fall ist. Auch gibt auf 70° erhitzte, sofort abgekühlte Milch beim Schleudern dieselbe %ische Fettmenge, wie direkt bei 30° geschleuderte Milch. Man ist im Stande die Fettkügelchen noch feiner zu verteilen, als es die kleinsten natürlich vorkommenden Fettkügelchen sind. Hierbei müfste bei Annahme der STORCHschen Ansicht ein gröfserer Teil der ungebundenen Eiweifsteile entfernt werden, und die Milch müfste sich sehr leicht verbuttern, während derartige Milch sich garnicht verbuttern läfst. Nach Vfs. Ansicht mufs aufserdem eine derartig fein zerteilte Milch eine sehr erhöhte Menge Serum zeigen, und entsprechend der verstärkten Oberflächenenergie der sehr kleinen Fettkügelchen mufs die Diffusion des Milchzuckers sehr langsam sein. Ein Rahm mit 20,65% Fett gab bei Zusatz von 1,3 ccm Hg-Nitrat zu 50 ccm Rahm 3,69% Milchzucker, nach Verdünnung mit dem gleichen Vol. W. nur 3,45% Milchzucker. STORCHs Theorie, dafs die Fettkügelchen von einer Eiweifshülle umgeben sind, ist aufzugeben. (The Analyst **29**. 180—89. Juni. [2/3.*].) WOY.

Lindet und **Louis Ammann**, *Über das fortschreitende Reifen der Käse.* Vff. berichten über die chemischen Vorgänge, welche das Reifen der Käse charakterisieren. Studiert wurden der Camembert-, Port-Salut- und Schweizerkäse. — Die Umwandlung des Kaseïns in l. N-Substanzen und die Umwandlung der letzteren in NH_3 und Ammoniakverbb. ist bei den 3 Käsen eine progressive. Diese Umwandlungen erreichen beim Camembert einen sehr hohen, bei den beiden anderen Käsen einen weit geringeren Grad. Das Löslichwerden des Kaseïns ist abhängig von dem Wassergehalt der Pasten; die inneren Schichten sind stets feuchter als die äufseren. Dieser Prozefs geht in den ammoniakalischen Pasten (Camembert) viel schneller vor sich, als in den sauren (Schweizerkäse). In einem reifen Camembertkäse, der in seinen einzelnen Teilen ungleichmäfsig wasserhaltig ist, verteilt sich das l. gewordene Kaseïn proportional der Wassermenge und bildet durch Diffusion eine Lsg. von gleicher Konzentration, geradeso wie zwei zucker- oder salzhaltige Lsgg., miteinander in Berührung gebracht, ein Gleichgewicht in der Zus. herstellen. Der schleimige Zustand, welchen ein Schweizerkäse annimmt, wenn man ihn in W. von 45—50° bringt, rührt nicht von einer besonderen Veränderung des Kaseïns her, sondern hat seinen Grund in der Imprägnierung dieses Käses mit S.; dieser schleimige Zustand hört daher auf, wenn man dem W. etwas NH_3 zusetzt. Die B. von NH_3 auf Kosten des lösl. gewordenen Kaseïns verläuft nicht proportional diesem Löslichwerden; sie ist beim Camembert eine bedeutend stärkere, als bei den beiden anderen Käsen. Der Camembert enthält auch zu Beginn des Reifens keine Milchsäure, wohl aber Buttersäure, welche durch die rasche Umwandlung der Laktose entsteht; diese S. wird von den Schimmelpilzen nicht aufgezehrt und bleibt während des Reifeprozesses konstant. Das Reifen des Schweizerkäses ist von der B. regelmäfsig wachsender Mengen von flüchtigen SS. (Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure) begleitet. Diese Säureb. verläuft parallel mit der B. von NH_3, also mit einem Zerfall des Kaseïns. Das Fett ist beim Reifen der Käse nicht beteiligt, die Butter wird nicht, wie man glaubt, durch das entstehende NH_3 verseift. Die flüchtigen SS. bilden sich nicht durch Umwandlung der Fette, denn ein mit völlig entrahmter Milch hergestellter Schweizerkäse erzeugte gerade soviel flüchtige Fettsäuren, als ein fetthaltiger. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1640—43. [20.6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Spallanzani, *Die Kälte, ein Mittel gegen das Anschwellen des Käses.* Das

Halten in der Kälte bewahrt den Käse vor dem Anschwellen, wie es überhaupt ein Mittel gegen jede andere Bakterienerkrankung zu sein scheint. Bei 4—5 Monate langem Aufbewahren in dem Kälteraum scheint auch jede spätere Gefahr des Anschwellens eines Käses zu schwinden; seine Verkäuflichkeit leidet nicht darunter, wenn er auch an Aroma abnimmt u. weicher wird. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 219—26. Reggio Emilia. Zootechnische und Käsereischule.) ROTH-Breslau.

P. Maxé u. **P. Pacottet**, *Untersuchungen über die Enzyme in kranken Weinen.* Junge u. alte kranke Weine enthielten gleichzeitig eine grofse Anzahl von Mikroorganismenarten; in umgeschlagenen Weinen liefsen sich oft sämtliche überhaupt vorkommende Arten nachweisen. Das den bitteren Geschmack der Weine verursachende Ferment war stets mit demjenigen vereinigt, das die Zähfl. des Weines herbeiführt. Von diesen Fermenten werden die Zuckerarten in derselben Art gespalten, auch das Verhältnis der Gärungsprodd. ist bei ihnen ungefähr das gleiche. — Am verbreitetsten unter den Weinfermenten ist dasjenige, welches den bitteren Geschmack hervorruft. Vff. haben diese Art Mikroorganismen isoliert; sie erwiesen sich verschieden von den bisher beschriebenen. Zucker- und N-arme Weine sind sehr widerstandsfähig gegen diese Mikroben. (Ann. Inst. Pasteur **18**. 4—25.) PROSKAUER.

J. Schindler, *Einiges über die Beurteilung der Naturreinheit von Weinen auf Grund der chemischen Analyse.* Vf. hat Tiroler Weine geringster Lagen des Jahres 1902 in ihrem Werdegange verfolgt, gibt Analysen des Mosts und die daraus erhaltenen Weine u. schliefst hieran allgemeine Bemerkungen über die Beurteilung der Naturreinheit von Weinen, die grofsen Schwierigkeiten derselben hervorhebend. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **7**. 407—35. Mai. S. Michele a. d. Etsch. (Tirol.) Landw. chem. Vers. Station.) WOY.

C. v. Gramatica, *Einiges über „Teroldego" und seine chemische Zusammensetzung.* Der im Gebiet um Trient herum wachsende Wein ist als roter Verschnittwein sehr geschätzt. Das wichtigste Merkmal des Teroldego ist sein ganz spezieller Geruch, der an Himbeeren oder auch an Veilchen erinnert und so stark ist, dafs schon geringe Mengen (bis zu 10%) dieses Weines, einem indifferenten Rotweine zugesetzt, im Stande sind, diesem einen ausgesprochenen Teroldegocharakter zu verleihen. Vf. gibt 10 Analysen von 1902er Teroldegomosten und der aus ihnen erhaltenen Weinen. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **7**. 436—40. Mai. S. Michele a. d. Etsch (Tirol). Land. chem. Vers. Station.) WOY.

E. Bertè, *Neue Verfälschung von Citronenöl.* Im Anschlufs an frühere Mitteilungen über die Analyse des Citronenöls (vergl. Vf. und SOLDAINI, Boll. Chim. Farm. **36**. 161; C. **97**. I. 772) teilt Vf. Analysen von Ölen aus den Jahren 1898 bis 1902 (einschl.) mit. In den Jahren 1898—1899 beschränkten sich die Verfälschungen ausschliefslich auf den Zusatz von *französischem Terpentin*, in den späteren Jahren wurden noch *amerikanisches Terpentin*, *Limonen*, *Stearopten* — leicht erkennbar an der dunklen Färbung des Rückstandes — und in einem Falle auch *Terpentinharz* nachgewiesen. Entgegen CHILD u. BURGESS (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1176; C. **1902**. I. 352) vermag nach Vf. die chemische Unters. der fraktionierten Dest. und Best. des Refraktionsindex der verschiedenen Destillate und des Rückstandes, verglichen mit dem der ursprünglichen Essenz, Aufschlufs über die Art der Verfälschungen zu geben. Bei Ggw. geringer Mengen von amerikanischem Terpentin waren die Ablenkungen sowohl des Rückstandes wie des Destillates gleich, bezw. etwas niedriger als die direkte Rotation der Essenz, während bei Ggw. von französischem Terpentin die Ablenkung des Rückstandes im Mittel um —1° u. die des Destillates

etwas nur niedriger war als die der ursprünglichen Essenz. Ein ganz analoges Verhalten wie das amerikanische Terpentin zeigt ein Zusatz von Limonenterpen. Weitere Mitteilungen sollen folgen. (Boll. Chim. Farm. **43**. 349—57. Mai. [11/2.] Messina. Analyt. Lab. von Dr. BERTÈ.) ROTH-Breslau.

Pharmazeutische Chemie.

Pio Lami, *Die fermentative Spaltung der Fette in der Pharmazie.* Vf. empfiehlt das Verf. von CONNSTEIN, HOYER u. WARTENBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3988; C. **1903**. I. 100), das er näher beschreibt, zur Anwendung in den Apotheken behufs Herst. von Fettsäuren und von daraus gewinnbaren pharmazeutischen Präparaten. (Boll. Chim. Farm. **43**. 385—92. Juni. [Januar.] Forli. Städt. Hospital.) ROTH-Breslau.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten. Bioson* ist eine Eiweifs-Eisen-Lecithinverb., welche mit Hilfe von Kaseïn dargestellt wird und 0,24% Fe neben 1,2% Lecithin enthält; graubraunes, in wss. Fll. fast völlig l. Pulver von nicht unangenehmem Geschmack. — *Eusemin*, ein Präparat zur Injektionsanästhesie gegen Hyperästhesie des Zahnbeins, enthält als wesentliche Bestandteile Cocain und Nebennierenextrakt. — *Stagnin* ist ein durch Autolyse der Milz gewonnenes Blutstillungsmittel. — *Cotargit* ist ein Doppelsalz aus salzsaurem Cotarnin und Eisenchlorid, rubinrote Kristalle, F. 104—105°. — *Maretin* ist Carbaminsäure-m-tolylhydracid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, weifse, geschmacklose Kristalle, F. 183—184°, in W. zu 0,1%, in 95%igem A. zu etwa 1% l., wird als wirksames antithermisches Mittel empfohlen. — *Marmorekin* wird das MARMOREKsche Streptokokkenserum genannt. — *Rexotan* ist ein Methylentanninharnstoff, der bei Darmkatarrhen Anwendung finden soll. — *Tutulin* soll chemisch reines Pflanzeneiweifs sein. — *Ichden* ist ein Ichthyolersatzmittel. — *Palamo-Bitterwasser* enthält in 1000 g je 20 g $MgSO_4$ und Na_2SO_4, 0,5 g K_2SO_4, je 2 g NaCl und $NaHCO_3$, 1 g Magnesiumbicarbonat und 0,1 g Lithiumbicarbonat. (Pharm. Zeitung **49**. 472. 4/6. 494. 11/6. 536. 25/6.) DÜSTERBEHN.

F. Evers, *Künstlicher (synthetischer) Perubalsam.* Die aromatischen Balsame, Storax und Perubalsam, können durch die reinen, in ihnen enthaltenen aromatischen Ester oder deren Ölgemische nicht völlig ersetzt werden. Dagegen ist es möglich, dem gereinigten Storax durch Zusatz von Zimtsäure- oder Benzoesäureester die wertvollen Eigenschaften des Perubalsams zu verleihen. Andererseits kann man durch geeignete Wahl von aromatischen Gummiharzen oder zähflüssigen Balsamen in Verb. mit aromatischen Estern einen Balsam herstellen, der physikalisch und chemisch dem natürlichen Perubalsam völlig gleich ist. Das Verf. ist der Firma Gebr. EVERS in Düsseldorf-Reisholz patentiert. (Pharm. Zeitung **49**. 524—25. 22/6.) DÜSTERBEHN.

L. Launoy u. F. Billon, *Über die Giftigkeit des Amyleïnchlorhydrats.* Verss. an Meerschweinchen mit Amyleïnchlorhydrat (Stovain) ergaben, dafs dasselbe in seiner Giftigkeit dem Cocain nachsteht. Wenn man die des letzteren mit 1 bezeichnet, so würde jener der Koeffizient $^1/_3$—$^1/_2$ zukommen. Man kann das Amyleïn daher als ein unschädliches lokales Anästhetikum betrachten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1360—63. [30/5.*].) PROSKAUER.

A. Heffter, *Über die Zerlegung des Jodkaliums durch Fette.* Es ist bekannt, dafs mit tierischen Fetten bereitete Jodkaliumsalben sich in verschiedener Zeit durch Jodausscheidungen bräunen. Vf. ist an Schweinefett und Kuhbutter der Nachweis gelungen, dafs die jodabspaltende Substanz des Fettes in W. l., und zwar H_2O_2 ist,

das sich bei einer Oxydation des Fettes an der Luft bildet. Nachträglich hat Vf. gefunden, daſs bereits JORRISSEN (Chem.-Ztg. **22**. 162) kurz mitgeteilt hat, daſs fette Öle, mit W. und Luft geschüttelt, dem ersteren H_2O_2-Rk. erteilen. Auch mit Lanolin bereitete Jodkaliumsalbe zeigt Jodabspaltung. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **42**. 320—22. 11/6. Bern. Institut für med. Chemie und Pharmakologie der Univ.) WOY.

Utz, *Die Untersuchung von Mohnöl nach dem Deutschen Arzneibuch.* Vf. fand die Jodzahl von selbst extrahiertem Mohnöl aus indischem Mohn zu 153,48, aus levantischem Mohn zu 157,52 und aus deutschem Mohn zu 156,94 und schlieſst daraus, daſs die von D. A.-B. geforderte Jodzahl 130—150 zu niedrig ist, u. daſs diese niedrige Jodzahl auf eine Verfälschung oder Verunreinigung des Mohnöles mit Sesamöl zurückzuführen sei. Er schlägt vor, eine Jodzahl von 140—160 zu fordern, womit geringe Verunreinigungen mit Sesamöl bis zu 5% gestattet wären. Gröbere Verfälschungen mit Sesamöl lassen sich nach Ansicht des Vfs. am einfachsten mittels der SOLTSIEN-schen Zinnchlorürrk. nachweisen. (Apoth.-Ztg. **19**. 444—45. 15/6. Würzburg.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Andrea Sanna, *Einfluſs des Seesalzes auf die Pflanzen. Beobachtungen über die Flora der Salinen von Cagliari.* Aus seinen Unterss. folgert Vf.: Die halophytischen Pflanzen häufen in salzarmen Böden in einem maritimen Klima unverhältnismäſsig viel Kochsalz gegenüber anderen Pflanzen an. Junge u. alte Pflanzen unterscheiden sich in dieser Hinsicht nur wenig. Im allgemeinen ist der Salzgehalt kaum der bei den Salinen wachsenden Flora schädlich. Die ausgewachsene Pflanze widersteht der Einw. von NaCl mehr als eine junge Pflanze. Wenn in gewissen Zeitperioden sich bei den Pflanzen in der Nähe von Salinen Pflanzenkrankheiten, Laubrost und dergl. zeigen, so ist dies anderen Einflüssen (Mangel an Humus, der physischen Beschaffenheit des Bodens etc.), zuzuschreiben, nicht dem Salzgehalte. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 137—70. Cagliari. Chem. Kabinett d. k. önologischen Schule.) ROTH-Breslau.

J. H. Kastle und **Elias Elvove**, *Über die Reduktion von Nitriten durch gewisse Pflanzenextrakte und Metalle und den beschleunigenden Einfluſs gewisser Substanzen auf den Reduktionsprozeſs.* Durch die vorliegenden Unterss. sollte festgestellt werden, ob höhere Pflanzen im Stande sind, die als „Denitrifikation" bezeichneten Umwandlungen zu bewirken. Es wurde gefunden, daſs die Kartoffel (besonders in den Knollen) und einige andere Pflanzen (Früchte von Solanum melongena) eine reduzierende Substanz oder Substanzen enthalten, die im Stande sind, die Reduktion von Nitraten zu Nitriten zu bewirken. Die Reduktion verläuft am schnellsten bei 40—45°, sie ist stärker, sowohl bei Ggw. einer gröſseren Menge Nitrat, als auch bei Ggw. einer gröſseren Menge des reduzierenden Extraktes. Gewisse Gifte und Säuren wirken hemmend auf den Reduktionsprozeſs ein, gewisse andere Substanzen, besonders Aldehyde und Alkohole, wirken in starkem Grade beschleunigend. Reduzierende Pflanzenextrakte verlieren ihr Reduktionsvermögen, wenn sie zum Sd. erhitzt werden. Durch die Ggw. eines Beschleunigers wird der Reduktionsprozeſs nur graduell verändert, bleibt aber im übrigen denselben Einflüssen unterworfen. Es besteht demnach ein auffallender Parallelismus zwischen der vorliegenden Umwandlung und den durch lösliche Fermente veranlaſsten Rkk. Vff. sehen das reduzierende Prinzip der Kartoffel als eine oxydable Substanz an, die deshalb nur begrenzte Mengen von Nitrat zu reduzieren vermag. Dasselbe ist demnach kein Enzym im eigentlichen Sinne, da eine charakteristische Eigenschaft

der eigentlichen Enzyme darin besteht, daſs bestimmte Mengen unverhältnismäſsig groſse Mengen von Material umzuwandeln vermögen.

Loew (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 675; C. **90**. I. 790) hat gezeigt, daſs unter gewissen Bedingungen NH_3 gebildet wird, wenn Platinmohr, Glucose u. KNO_3 zusammengebracht werden. Dieses Verhalten hat eine gewisse Analogie mit der Reduktion von KNO_3 durch Kartoffelextrakt bei Ggw. eines Beschleunigers, zumal in beiden Fällen Aldehyde als Beschleuniger wirken. Vff. haben deshalb das Verhalten von Platinmohr gegen Nitrat bei Ggw. u. Abwesenheit eines Beschleunigers von neuem untersucht. Es zeigte sich, daſs Platinmohr (dargestellt durch Fällen einer Lsg. des Chlorids mittels Zinkstaub) $NaNO_3$ und KNO_3 zu Nitrit zu reduzieren vermag, und daſs die Menge des gebildeten Nitrits durch die Ggw. einer dritten Substanz wie Äthylalkohol, Formaldehyd, Ameisensäure bedeutend (bis auf das 10—60fache) vermehrt wird. Durch halbstündiges Erhitzen des Platinmohrs auf 100° wird dessen Aktivität nur wenig erhöht, sehr stark dagegen durch Erhitzen auf 300°. Dieses eigentümliche Verhalten veranlaſste die Vff., auch auf andere Weise dargestelltes Platinmohr zu untersuchen, und zwar wurde Platinmohr dargestellt nach der Methode von Loew (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 289; C. **90**. I. 575), nach der Methode von Zdrawkowitch (Liebigs Ann. **181**. 192), durch Reduktion von $PtCl_4$ mittels Kahlbaumschen reinen Zn und Auswaschen mit HCl, durch Erhitzen von Ammoniumplatinchlorid. Keine dieser Proben besaſs die Aktivität des durch Fällen mittels Zinkstaub dargestellten Platinmohrs, und einige gaben auch nicht die geringste Andeutung für die B. von Nitrit. Nach Loew u. durch Erhitzen von Ammoniumplatinchlorid dargestelltes Platinmohr gaben nur geringe Spuren von Nitrit. In verschiedenen Proben Platinmohr, dargestellt durch Reduktion mit Zinkstaub u. mit reinem Zink in Stücken, wurde der Pt-Gehalt bestimmt und gefunden, daſs dieselben nur 85,5—90,5% Pt enthielten. Die metallische Verunreinigung bestand hauptsächlich aus Zn. Es scheint demnach, daſs aus Platinmohr, das durch Ausfällen mit Zn dargestellt worden ist, Zn nicht vollkommen durch Auswaschen mit verd. Säuren entfernt werden kann. Solches Platinmohr verdankt demnach sein Reduktionsvermögen wahrscheinlich seinem Zn-Gehalte, und die Erhöhung der Aktivität beim Erhitzen auf 300° beruht darauf, daſs bei dieser Temperatur die Bindung zwischen Zn und Pt in der Legierung gelockert wird. Vff. haben schlieſslich auch das Verhalten von mit Zinkstaub gefälltem Silber gegen Nitrate untersucht und fanden, daſs die Menge des gebildeten Nitrits, wie beim Platinmohr, durch die Ggw. geringer Mengen Formaldehyd stark vergröſsert wird. Ob auch die Aktivität der Silber-Zinklegierung durch Erhitzen erhöht wird, muſs noch festgestellt werden. Vff. gedenken, weitere Unterss. über die nächste Phase des Denitrifikationsprozesses, die B. von NH_3, auszuführen und den Einfluſs zu untersuchen, den verschiedene reduzierende Agenzien auf die Reduktion von Nitraten durch Metallpaare ausüben. (Amer. Chem. J. **31**. 606—41. Juni 1904 [Okt. 1903.] Lexington, State College of Kentucky.) Alexander.

Giuseppe Ongaro, *Über die chemische Zusammensetzung der Inkrustationen in den Robertskonzentratoren.* Bei der Darst. von Tabak werden die trocknen Blätter desselben mit Salz oder ähnlichen Lsgg. angefeuchtet, zum Zweck, die Gärung in dem gewünschten Sinne zu leiten. Nach beendeter Gärung muſs der Tabak wieder von dem eingeführten W. befreit werden, wozu die Konzentrationsapp. von Roberts dienen. In diesen setzen sich beim Gebrauch im Inneren Inkrustationen ab. Eine Probe von solchen von der k. Tabakmanufaktur in Venedig bildete ein gelbrotes Pulver von Tabakaroma, das in % 8,466 W., 37,822 organische Substanzen und 53,712 Asche enthielt. Letztere setzt sich zusammen aus:

P_2O_5, l. in W.	0,256	K_2O	0,904
P_2O_5, l. in Ammoniumcitrat . .	15,351	Gesamt-N	3,836
P_2O_5, unl.	5,751	Ammoniak-N	0,308
CaO	25,424	Organischer N	3,528

Infolge ihres Gehaltes an leicht assimilierbarem P_2O_5 und an N können diese Inkrustationen nützliche Verwendung zum Düngen finden. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 231—233. Padua. Agrik.-chem. Lab.) ROTH-Breslau.

W. Schneidewind, H. C. Müller, D. Meyer, H. Frese u. W. Gröbler, *Feldversuche.* Bei den Verss. der Versuchswirtschaft Lauchstädt, über die der 5. Bericht erstattet wird, hat sich folgendes ergeben: 1. Die Verwertung des *Stalldüngers* (mäfsig verrottet) stellte sich im Mittel von 6 Versuchsjahren auf 1 M pro 1 Doppelzentner, eine Wertzahl, die auch in der Praxis unter ähnlichen Bodenverhältnissen Geltung haben dürfte. — 2. Höchsterträge von Wurzelfrüchten waren mit künstlicher Düngung allein nicht zu erzielen, sondern nur bei gleichzeitiger Anwendung von Stalldünger. Die Erscheinung, dafs aus dem Stalldünger bei gleichzeitiger Salpeterdüngung mehr N aufgenommen wurde, als ohne eine solche, erklären Vff. dadurch, dafs durch die kombinierte Düngung die Pflanzen stark getrieben werden und die Vegetation verlängert wird, doch wird der mehr aufgenommene N nur zur Blattproduktion verwendet. — 3. Die Konservierungsverss. des Stallmistes mit chemischen Mitteln sind negativ ausgefallen; neben mechanischer Pflege empfiehlt sich eventuelle Anwendung von Torf, Erde etc. — 4. *Gründüngung* (Erbsen, Bohnen, Wicken) nach Sommer- oder Wintergerste hat sich gut bewährt zu Rüben, weniger gut zu Kartoffeln, wohl weil bei diesen die Vegetationszeit kürzer, und das N-Bedürfnis geringer ist. Hierbei wirkt mit, dafs die gute Bearbeitung des Kartoffelackers, die einer Brache gleich kommt, die B. von Nitrat-N an sich unterstützt. Schlecht geratene Gründüngung, besonders von Nichtleguminosen, wirkte schlechter als die sogenannte besömmerte *Brache.* Die Schwarzbrache fördert zwar die günstigen bakteriologischen Vorgänge sehr, erwies sich jedoch auf besserem Boden nicht als ökonomisch. — 5. Parzellen, die nie mit N gedüngt wurden, lieferten in 7 Versuchsjahren ständig gleich hohe Erträge. Neben der gleichmäfsig verlaufenden Nitratbildung im bearbeiteten Boden findet .N-Assimilation durch Bodenbakterien statt, die den entzogenen N teilweise ersetzt. — 6. Von einer Kopfdüngung mit *schwefelsaurem Ammonium* ist besonders auf kalkreichem Boden abzuraten, da hierbei mehr oder weniger grofse N-Verluste stattfinden. — 7. Der sogenannte *Blankenburger Dünger*, der 5,77% N und 5,85% P_2O_5 enthielt, besitzt viel weniger intensive N-Wirkung als Nitrat- und NH_3-N und dürfte mehr für leichteren Boden als Ersatz anderer organischer N-Dünger in Frage kommen. — 8. P_2O_5-Düngung hat neben Stalldünger keine Mehrerträge ergeben, da die Kot-P_2O_5 sehr gut wirkte. Auch wo kein Stallmist gegeben wurde, waren hohe P_2O_5-Gaben nicht rentabel. — 9. K_2O-Düngung erwies sich nur bei reiner Mineraldüngung und Gründüngung als vorteilhaft. Die K_2O-Wirkung des *Melasseschlempedüngers* war weit schwächer als die des 40%ig. Kalisalzes. — 10. Gegen K_2O, Na_2O und Chlor verhalten sich die Wurzelfrüchte sehr verschieden. Die Rübe eignet sich das Boden-K_2O viel leichter an als die Kartoffel, die daher für K_2O-Gaben dankbar ist. Ausgesprochene Natronpflanze ist die *Futterrübe*, ihr folgt die *Zuckerrübe*, die das Na_2O fast ganz im Kraut aufspeichert, während die *Kartoffel* das Na_2O fast völlig verschmäht. Hieraus erklärt sich zum Teil auch das verschiedene Verhalten dieser Feldfrüchte gegen Salpeter-, bezw. NH_3-Düngung, sowie gegen Kalirohsalze, bezw. hochprozentige K_2O-Salze. Das Chlor wird am meisten von den Futterrüben in Anspruch genommen, auch die gegen Cl empfindliche Kartoffel nimmt relativ grofse Mengen auf. Die

Zuckerrübenwurzel ist ganz Cl-arm, die ganze Menge des aufgenommenen Cl findet sich in den Blättern. — 11. Mit verschiedenen Weizensortenanbauverss. wurden ausgedehnte *Backversuche* verbunden, bei denen sich ergeben hat, daſs durch Zusatz von feuchtem Kleber oder von Mehl aus kleberreichem Weizen die Aufnahme von W. bei der Einteigung u. das Volumen des Gebäcks vergröſsert wurde. Doch wurde die Qualität eher verschlechtert. Die schlechte Backfähigkeit eines Mehles ist weniger auf die Weizensorte als auf andere Umstände (frühe Aberntung, falsche Lagerung etc.) zurückzuführen. Die Ausgiebigkeit und die Qualität des Gebäckes ist nicht allein von der Menge, sondern auch von der Qualität des Klebers abhängig. (Landw. Jahrbb. **33**. 168—290. 11/6. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

W. Schneidewind, D. Meyer und **W. Gröbler**, *Fütterungsversuche.* Die in Lauchstädt neben den Feldverss. (s. vorst. Ref.) durchgeführten Fütterungsverss. haben der Hauptsache nach zu folgenden Ergebnissen geführt: 1. Von *getrocknetem Rübenkraut*, das in sandfreiem Zustande die Zus. mittleren Wiesenheues besitzt, riefen die verdaulichen Nährstoffe die gleiche Lebendgewichtszunahme hervor wie die von Wiesenheu. In Rücksicht auf den hohen Schmutzgehalt bedarf man jedoch zur Erzielung gleicher Wirkungen mehr an Rübenkraut als an Heu, so daſs ersteren keinesfalls ein höherer Wert zukommt. — 2. Die *getrockneten Kartoffeln* wurden von Schweinen im Vergleich zu Gerste- und Maisschrot schlecht ausgenutzt, auch wenn sie fein vermahlen und eingeweicht verabreicht wurden. Wurden sie vorher mit Malz verzuckert, so waren ihre Kohlehydrate ungefähr gleichwertig denen des Gerstenschrots. Durch Ochsen wurden die getrockneten Kartoffeln dagegen sehr gut ausgenutzt, ebensogut wie Maisschrot. Die vor dem Trocknen ganz oder teilweise verkleisterten Kartoffeln wurden direkt oder eingeweicht verfüttert eher schlechter verwertet, als die mehlförmigen Prodd. — 3. Vergleichende Verss. mit *Mais* und *Reismehl* bei Mastochsen zeigten, daſs letzteres in Bezug auf die Lebendgewichtszunahme den Mais übertraf, und daſs sich beim Reismehl die Fütterung wesentlich billiger stellte. — 4. Die Verfütterung von *Erdnuſsmehl* an Schweine erwies sich nicht als günstig, da durch *Fleischmehl* eine erheblich gröſsere Gewichtszunahme erzielt wurde. Das Erdnuſsmehl wurde nur ungern aufgenommen. Bei Mangel an Magermilch verdient gutes, unverdorbenes Fleischmehl zum Ersatz des fehlenden Eiweiſses den Vorzug. (Landw. Jahrbb. **33**. 290—334. 11/6. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

Anton Landsiedl, *Zur Dumasschen Stickstoffbestimmung.* Die *Meſsröhre* ist, wie aus Fig. 10 ersichtlich, einerseits mit einem Becher und einem einfachen Hahn, andererseits mit einem nahe am unteren, geschlossenen Ende angebrachten Tubus versehen, der zur Einführung der Gasleitungsröhre dient. Der App. gestattet eine bequeme Prüfung der CO_2 auf Luftgehalt und kann selbst während der im Gang befindlichen N-Best. mit frischer Lauge beschickt werden. Zur Ausführung der Best. wird die Röhre durch den Tubus mit Hg nahezu gefüllt, einige Male zur Entfernung eingeschlossener Luftbläschen umgeschwenkt und nach dem völligen Füllen mit Hg in eine mit Hg gefüllte, flache Schale gestellt, die sich in einer gröſseren Porzellantasse befindet. Nun füllt man den 30 ccm fassenden Becher bis zum Halse mit 50%ig. KOH und läſst diese durch vorsichtiges Öffnen des Hahnes in die Röhre eintreten. Die unmittelbar an die Verbrennungsröhre angeschlossene, aufsen 4—5 mm weite Gasleitungsröhre ist in üblicher Weise gebogen und im

unteren Teile mit einem dünnen Kautschukschlauch überzogen, den man ca. 7 mm über die Mündung hinaus hervorragen läfst. Die Meſsröhre ist möglichst weit über die hoch gelagerte Gasleitungsröhre zu schieben. Etwa resultierende Luftblase entfernt man einfach durch Abziehen der Meſsröhre (ohne sie aus der Schale zu heben) von der Gasleitungsröhre. Hierauf dreht man den Tubus gegen sich, verschlieſst ihn mit dem Daumen und läfst durch Öffnen des Hahnes von der im Becher vorgesehenen kleinen Hg-Menge so viel in die Röhre eintreten, wie zur Austreibung der Luft erforderlich ist. Sodann schlieſst man den Hahn und entfernt den Daumen vom Tubus, womit der App. für die weitere Best. wieder bereit ist. Ist die CO_2-Absorption beendet, so entleert man Hg und KOH vorsichtig in eine tiefere, mit H_2O gefüllte Schale, die man in eine zweite gestellt hat, spült die Röhre mit destilliertem W., welches man aus dem Becher einflieſsen läfst, durch und überträgt diese hierauf erst in den für die Ablesung bestimmten, mit destilliertem H_2O gefüllten Cylinder. Die Meſsröhre wird von Dr. H. GOECKEL, Berlin W, geliefert, der auch einfache, mit einem Tubus versehene *Eudiometer* herstellt. (Chem.-Ztg. **28**. 643—44. 6/7. Wien. Lab. f. allg. Chem. an der k. k. techn. Hochschule.) VOLLAND.

Fig. 10.

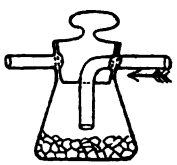


Fig. 11.

Nic. Wolff, *Praktischer Absorptionsapparat für Verbrennungsanalysen etc.* (vgl. Fig. 11). Das Wägegläschen — in Erlenmeyerkolbenform — hat am Halse zwei gegenüberstehende Röhren. Der hohle, eingeschliffene Glasstöpsel besitzt zwei diesen Röhren entsprechende Öffnungen; an einer derselben ist innen ein kurzes, nach unten gebogenes Röhrchen angesetzt, das etwa 1 cm über dem Boden des Gläschens endet. Man füllt das Gläschen so weit mit Phosphorsäureanhydrid, daſs das Ende des inneren Röhrchens etwa 1 mm von der Oberfläche der Phosphorsäure entfernt bleibt. Bei Zusammenstellung des Versuchsapp. schaltet man die so beschickten Wägegläschen in der Weise ein, daſs der Gasstrom durch das mit dem inneren Röhrchen korrespondierende Rohr eintritt; er stöſst somit auf die Phosphorsäure, breitet sich auf deren Oberfläche aus und entweicht dann in das folgende Gläschen etc. Eine Verstopfung des App. ist ausgeschlossen. Auch zur Absorption der CO_2 lassen sich diese, dann mit körnigem Natronkalk zu beschickenden Wägegläschen anwenden. Sie sind gesetzlich geschützt und von HEINR. BESSER, Stützerbach i/Thür., zu beziehen. (Chem.-Ztg. **28**. 644. 6/7.) VOLLAND.

F. Richardt, *Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasgemenge über erhitztem Palladiumdraht.* (Inaug.-Dissert. Karlsruhe. Teil I.) Die Ergebnisse der Verss. mit KW-stoffen faſst Vf. in folgender Weise zusammen: Bis zu einer Temperatur von 450° wird in Bestätigung der Unterss. von HABER („Experimentaluntersuchungen über Zers. und Verbrennung von KW-stoffen", Habilitationsschrift, 1896, München bei R. OLDENBOURG) unter der katalytischen Wirkung von Palladiumdraht *Methan* nicht angegriffen. Über 450° und schon unterhalb der sichtbaren Rotglut verbrennen in allen Fällen bemerkbare Mengen Methan, wenn die Berührungszeit des Gases mit dem Palladiumdraht genügend lange ist. Bei kurzer Berührungsdauer passiert ein Methanluftstrom den Pd-Draht ohne nennenswerte Verbrennung selbst bei 600—650°. Bei beiden Temperaturen und Berührungszeiten verbrennt anwesender *Wasserstoff* vollständig. Eine Beeinflussung der Methan-

verbrennung durch die des H findet bei vorsichtigem und langsamem Überleiten nicht statt, doch verschwindet bei raschem Überleiten die Reaktionsverzögerung des Methans infolge der Wärmeentw. und Temperatursteigerung durch die H-Verbrennung. Die BUNTEsche Methode zur Trennung von H und CH_4 durch fraktionierte Verbrennung am h. Palladiumdraht liefert durchaus einwandfreie Ergebnisse, wenn sie so ausgeführt wird, daſs ein Glühen des Drahtes nicht stattfindet; arbeitet man hingegen bei höherer Temperatur (LEYBOLD, NEUMANN etc.), so können wesentliche Mengen von CH_4 mit verbrennen, u. die Resultate werden fehlerhaft. — *Äthan* verhält sich im groſsen und ganzen wie Methan, doch zeigt sich bei ihm das Phänomen der Reaktionsverzögerung nicht so ausgeprägt. Eine Trennung von Äthan u. Methan nach der Methode der partiellen Verbrennung ist nicht möglich. Die Trennung von C_2H_6, bezw. CH_4 u. H gelingt hingegen leicht an h. Palladiumdraht. — *Äthylen* beginnt schon bei einer Temperatur von 300° zu verbrennen. Ein Abfraktionieren desselben aus einem Äthan-(Methan-)Äthylenluftgemisch ist nicht durchführbar, da zur quantitativen Entfernung von Äthylen die Oxydationstemperatur von Methan überschritten werden muſs. Die Entfernung von Äthylen geschieht am einfachsten durch Absorption mit Bromwasser. (J. f. Gasbel. **47**. 566—70. 24/6. und 590—95. 2/7. Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. Techn. Hochschule Friedericiana.) ROTH-Breslau.

L. Spiegel, *p-Nitrophenol als Indikator.* LUNGE spricht sich (Z. f. angew. Ch. **17**. 195; C. **1904**. I. 1036) gegen die Verwendbarkeit des p-Nitrophenols als Ersatz von Methylorange aus. Bei seinen Verss. hat LUNGE den Indikator nur in 0,2%ig. Lsg. angewendet, während Vf. ausdrücklich eine 2—5%ige Lsg. vorgeschrieben hat. Nimmt man 3—5 Tropfen einer 2%igen p-Nitrophenollsg. so stimmen die Titrationen genau mit denen unter Zusatz von 1—3 Tropfen einer 0,4%igen Methylorangelsg. erhaltenen überein. Auch GOLDBERG u. NAUMANN (Z. f. angew. Ch. **16**. 644; C. **1903**. II. 462) haben entgegen der Vorschrift eine zu schwache, sogar eine nur 0,1%ige Lsg. des Indikators verwendet. (Z. f. angew. Ch. **17**. 715—16. 27/5. Berlin. Chem. Abteil. des Pharmakol. Inst.) WOY.

Paul Alexander, *Schwefelbestimmungen in Kautschukwaren.* Vf. wendet sich zunächst gegen eine Kritik, die W. ESCH (Chem.-Ztg. **29**. 171 u. 200) an früheren Veröffentlichungen des Vfs. (Gummi-Ztg. Dresden **17**. 533 und 563) geübt hat. Besonders wird die von ESCH aufgestellte Behauptung, daſs die CARIUSsche Schwefelbestimmungsmethode unzuverlässige Resultate gebe, als unbegründet zurückgewiesen. Für Unterss., bei denen Schwefelbestst. in gröſserer Anzahl ausgeführt werden müssen, empfiehlt Vf. die von PENNOCK u. MORTON (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1265; C. **1904**. I. 609) angegebene titrimetrische Methode. Vf. hat diese Methode besonders für die Best. von Schwefel in dem nach WEBER dargestellten Stickstoffdioxydadditionsprod. des Kautschuks angewendet und dabei durchaus befriedigende Resultate erhalten. (Gummi-Ztg. Dresden **18**. 729—30.) ALEXANDER.

W. Esch, *Nochmals Schwefelbestimmungen in Kautschukwaren.* Aus einer Bemerkung in der Veröffentlichung ALEXANDERs (vergl. das vorst. Ref.) folgert Vf., daſs ALEXANDER die CARIUSsche Methode zur Best. von Schwefel inkorrekt ausführe, da er die salpetersaure Lsg. nicht verdampfe. (Gummi-Ztg. Dresden **18**. 752.) ALEXANDER.

Paul Alexander, *Über die Webersche Methode zur direkten Bestimmung von Kautschuk in Kautschukwaren und Rohkautschuk.* Vf. berichtet über seine Erfahrungen mit der WEBERschen Methode zur direkten Best. von Kautschuk (Ber. Dtsch.

chem. Ges. **36**. 3103; C. **1903**. II. 1027), die er in zahlreichen Fällen, und zwar besonders für die Analyse von regeneriertem Kautschuk angewendet hat. Nach den Ausführungen des Vfs. erfordert die WEBERsche Methode, wenn sie auf kompliziertere Gummimischungen angewendet werden soll, gröfsere Übung, kann aber bei weich vulkanisierten Prodd. recht gute Resultate liefern. Der Gehalt an mineralischen Bestandteilen kann nach den Angaben WEBERs nicht richtig bestimmt werden, sondern mufs, wie früher, durch direkte Veraschung ermittelt werden. Besonders eignet sich die WEBERsche Methode für die Best. des Vulkanisationskoeffizienten, der in vielen Fällen auf andere Weise überhaupt nicht ermittelt werden kann. Im Anschlufs daran weist Vf. die Ausführungen ESCHs (vergl. die vorst. Reff.) als auf unrichtigen Voraussetzungen beruhend zurück. (Gummi-Zeitung Dresden **18**. 789—91.) ALEXANDER.

Henri Moissan, *Über die Bestimmung des Argons in der Atmosphäre.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 729—35. 20/6. — C. **1903**. II. 1210.) DÜSTERBEHN.

G. Todeschini, *Nachweis der geringsten Mengen von Arsen.* Vf. verwahrt sich gegen den Vorwurf von GAUTIER (Gaz. chim. ital. **33**. I. 447; C. **1903**. II. 772), seine Vorschriften bezüglich des Nachweises von Arsen nicht genau befolgt zu haben. GAUTIER hat dieselben vielfach abgeändert, ohne jedoch z. B. für die innezuhaltende Temperatur ganz genaue Angaben bisher gemacht zu haben. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 492. 24/6. [2/2.] Ferrara.) ROTH-Breslau.

N. Tarugi, *Kaliumbestimmung.* Nach Zerstörung der organischen Substanz wird das Salz (ca. 1 g) mit konz. H_2SO_4 behandelt und geglüht, um HCl, H_2SO_4 u. NH_4-Salz zu entfernen. Dann wird in einem bestimmten Volumen gelöst, und zu 10 ccm der Lsg. werden 10 ccm einer 15%ig. $Na_2S_2O_8$-Lsg. von bekanntem Gehalt gegeben. Der Persulfatgehalt wird mit $^1/_{10}$-n. NaOH-Lsg. in der Hitze, der Säuregehalt mit derselben Lsg. in der Kälte bestimmt. Das Gemisch rührt man 3 Stdn. bei einer bekannten Temperatur (0° bei verdünnten Lsgg., Zimmertemperatur bei konzentrierten) durch, ruft Ausscheidung von $K_2S_2O_8$ durch Einimpfen eines kleinen $K_2S_2O_8$-Kristalls hervor u. bestimmt den Persulfatgehalt in einem bestimmten Teilvolumen mit derselben $^1/_{10}$-n. NaOH-Lsg. Vf. bestimmt nach verschiedenen Methoden die Löslichkeit von $K_2S_2O_8$ in reinem W. (0—40°) und in Lsgg., die bei 0° mit Na_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2HPO_4, $NaPO_3$ u. $Na_2S_2O_8$ gesättigt sind, u. findet, dafs die Löslichkeit durch keinen Zusatz beeinflufst wird, was Vf. damit erklärt, dafs $K_2S_2O_8$ mit keinem der erwähnten Salze doppelte Umsetzungen oder Doppelsalze gibt. Die Löslichkeit des $K_2S_2O_8$ in Prozenten ist zwischen 0 u. 9° (0,0376) t + 0,564, zwischen 9 u. 10° (0,00278) t + 0,8773, zwischen 10 und 15° (0,0376) t + 0,529, zwischen 15 u. 40° (0,094) t + 0,3164. Das Vorhandensein von vier distinkten Löslichkeitskurven erklärt Vf. mit dem Auftreten verschiedener Hydrate. Die Berechnung ergibt sich nach obigen von selbst. Die vom Vf. angeführten Beleganalysen stimmen ziemlich gut (bei 21° statt 4,32% K_2O 4,34, 4,31, 4,28; bei 0° statt 1,35% K_2O 1,36, 1,35, 1,36). Von Lsgg., die weniger als 0,564% K_2O enthalten, mufs eine gröfsere Menge Analysensubstanz genommen u. bei 0° gearbeitet werden. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 324—41. [November 1903]. Pisa. Univ. Inst. pharm. Ch.) W. A. ROTH-Berlin.

Hollard und **Bertiaux**, *Elektrolytische Trennung von Nickel und Zink.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 116; **31**. 102; C. **1903**. I. 600; **1904**. I. 121.) Eine dritte Methode zur Trennung der beiden Metalle besteht in der Überführung des Zn in Zinkammoniumnitrit, welches Salz komplexer Natur ist und nicht elektrolysiert wird. Das Ni und Zn in Form von Sulfat versetzt man nacheinander mit

5 g $MgSO_4$, 25 ccm NH_3 von 22° Bé, verd. H_2SO_4 bis zur sauren Rk., 12,5 g NH_4NO_3 und zum Schlusse mit 25 ccm einer gesättigten SO_2-Lsg. Man kocht bis zum Verschwinden des SO_2-Geruches, verd. mit W., setzt 25 ccm NH_3 hinzu, füllt auf 300 ccm auf und elektrolysiert bei etwa 85° mit einem Strom von 1 Amp. Das Ni scheidet sich innerhalb einiger Stunden ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1605. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

C. Montanari, *Bestimmung des Reinheitsgrades von in der Weinkultur angewandtem Kupfersulfat.* Vf. hat bereits früher (Staz. sperim. agrar. ital. **32**. 497; C. **1900**. I. 66) die Methode von ZECCHINI zur Best. von Cu empfohlen. Dieselbe läfst sich noch, unter Vermeidung der unbeständigen Jodlsg., durch Anwendung der folgenden 3 Lsgg. vereinfachen: 1. Eine wss. Lsg., enthaltend im l 19,878 g reines, kristallisiertes Na-Hyposulfit, 8 g Rhodanammonium u. 0,5 g Jodkalium. — 2. Eine frisch bereitete Lsg. von etwa 1 g Stärke in 100 ccm sd., destilliertem W. — 3. Eine Lsg. von 20 g reinstem, 100%ig. $CuSO_4$ im l. — Zu 50 ccm der Lsg. 1. läfst man nach Zusatz von 5 ccm der Stärkelsg. aus einer Bürette langsam unter Schütteln bis zur schwachen Blaufärbung die $CuSO_4$-Lsg. zufliefsen, wobei 50 ccm derselben 50 ccm der Lsg. 1. entsprechen sollen, und bestimmt dann analog den Gehalt einer 20 g des betreffenden Salzes im l enthaltenden Lsg. an reinem $CuSO_4$. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 227—30. [30/1.] Pisa. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

G. Griggi, *Neue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Kupfer und ihre Anwendung zur Prüfung von Kupfersulfat und von käuflichem Schwefelkupfer.* Das Verf. gründet sich auf die Reduktion von Kupfersulfat durch Hydroxylaminchlorhydrat gemäfs der Gleichung:

$$(NH_2OH)_2 \cdot 2HCl + 4(CuSO_4 + 5H_2O) + 10KOH = 2Cu_2O + N_2O + 2KCl + 4K_2SO_4 + 29H_2O$$

zu Kupferoxydul. Zur Best. selbst verwendet Vf. dementsprechend eine Lsg. von 1,39 g Hydroxylaminchlorhydrat in k. destilliertem W., die nach Zusatz von 5,6 g KOH auf 1 l aufgefüllt wird. Jeder ccm dieser Lsg. entspricht dann 0,009 9904 g reinem $CuSO_4 + 5H_2O$. 10 g des betreffenden Kupfersalzes werden in einem l destillierten W. gel. und zu 100 ccm dieser filtrierten Lsg. allmählich, event. auch unter Erwärmen, die titrierte Hydroxylaminlsg. bis zur vollständigen Reduktion gefügt. Die Ggw. der Sulfate von Fe, Zn, Na, Mg und anderer Metalle wirkt dabei störend. Bei der Best. von Kupfersulfat in Schwefelkupfer empfiehlt Vf., den S nach SCARLATA (Mon. scient. [4] **13**. I. 409; C. **99**. II. 140) durch Umwandlung in H_2SO_4 und in der filtrierten Lsg. das Cu titrimetrisch in der oben angegebenen Weise zu bestimmen. (Boll. Chim. Farm. **43**. 392—94. Juni. [Mai.] Alessandria.) ROTH-Breslau.

P. Jannasch und **L. Rostosky**, *Über die Trennung des Palladiums in mineralsaurer Lösung durch Hydrazin.* 5. Mitteilung. (Vgl. S. 261.) I. Trennung des Pd von Al, Cr, U, Mo und Wo. Zunächst wurde Pd in einem Becherglase durch Königswasser in Lsg. gebracht, eingedampft und mit HCl und W. aufgenommen und Alaun hinzugegeben. Schliefslich wurde mit Hydrazinsulfat heifs gefällt. Das abgeschiedene Pd wurde im Asbeströhrchen gesammelt und reduziert. Im Filtrat kann das Al ohne weiteres mit NH_3 abgeschieden werden. Analog kann man bei Cr verfahren. Auch in Ggw. von Uranverbb. zeigten sich keinerlei Schwierigkeiten. Molybdän stört die Fällung des Pd nicht, wenn auch Reduktion zu niederen Oxydationsstufen des Mo zu beobachten ist. Wenn zu den Wolframverbb. Weinsäure hinzugegeben wurde, und nicht zu wenig HCl vorhanden war, war die Fällung des Pd quantitativ. Das Filtrat mufste mit 20 ccm konz. HCl

eingeengt werden. Alsdann filtrierten die Vff. von der abgeschiedenen Wolframsäure ab und wuschen mit salzsäurehaltigem W. Dann wurde wieder das Filtrat eingedampft, die Weinsäure verkohlt und der Rückstand mit konz. Ammoniak extrahiert. Aus der gewonnenen Lsg. wurde der Rest des Wolframs als Chinolinsalz abgeschieden. — II. Die Trennung des Pd von den Erdalkalien verlief bei Anwendung von salzsaurem Hydrazin wie in der ersten Gruppe unter heftiger Stickstoffentw. — III. Mn, Ni, Co, Cd und Cu stehen in einer Gruppe, da ihre Sulfate mit Hydrazinsulfat swl. Doppelsalze vom Typus $N_2H_6O \cdot SO_2 \cdot O \cdot R^{II} \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH_2N_2$ bilden. Beim Mn störte dieser Umstand nicht. Wenn bei Ni etwas stärker verd. wird, geht auch die Trennung glatt, ebenso bei Co und Cd. Die B. des Cu-Doppelsalzes kann durch Verdünnung und schnelles Filtrieren vermieden werden, aber es fiel trotzdem immer Cu mit, während es allein selbst nach langem Erwärmen nicht abgeschieden wurde. Es scheint die Reduktion des Cu davon abzuhängen, wie lange die Cu-Lsg. über dem Pd-Nd. steht. Möglicherweise kann eine Trennung dadurch herbeigeführt werden, daſs man Pd und Cu in Königswasser löst und in einer A. und W. haltenden Lsg. in der Kälte mit Hydrazinchlorhydrat versetzt. Dann scheidet sich das Salz $N_2H_4 \cdot 2(PdCl_2) + 3H_2O$ sofort ab. — IV. Trennung von Antimon, Arsen, Zinn. Die Trennung des Pd von dem erstgenannten glückte, wenn Citronensäure gegenwärtig war. Das Arsen kann als Arsensäure ohne alle Zusätze vom Pd getrennt werden und muſs eventuell vorher auf diese Oxydationsstufe gebracht werden. Bei Ggw. von Zinn ist eine Konzentration der S. notwendig, die im Beispiel der Vff. 10 ccm konz. HCl : 140 ccm W. ist; es darf kein basisches Sn-Salz abgeschieden werden. Die Stickstoffentw. setzt hier immer erst später ein, nach ca. 8 Minuten langem Kochen. — V. Trennung des Pd von Hg, Pb, Bi, Ag, Pt und Au. Keins derselben konnte in mineralsaurer Lsg. mit Hydrazinsalzen quantitativ vom Pd getrennt werden. Besonders wurde Hg immer infolge von Katalyse abgeschieden, um so vollständiger, je mehr Pd vorhanden, und je länger die Zeit der Fällung war. Ähnlich verhielten sich Blei- und Wismutsalze. Der gröſsere Teil anwesenden Silbers befand sich immer beim Pd-Nd. Ebenso fiel Pt fast quantitativ mit Pd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2441—61. 25/6. [13/7.] Heidelberg. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

C. Liebermann und **B. Pleus**, *Zur Thiophenreaktion mit Nitrose-Schwefelsäure.* SCHWALBE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 324; C. **1904**. I. 970) hat vor kurzem darauf aufmerksam gemacht, daſs bei manchen der jetzt im Handel befindlichen Kokereibenzole der Thiophennachweis mittels nitroser H_2SO_4 nicht gelingt, während man mit Isatin („Indopheninrk.") positive Resultate erhält. — Die Vermutung SCHWALBEs, daſs vielleicht ein noch unbekannter Bestandteil des Kokereibenzols an dem Versagen der Nitrosothiophenrk. schuld sei, kann vielleicht in gewissen Fällen zutreffend sein, denn die Vff. stellten fest, daſs z. B. kleine Mengen *Furfurol* u. *Cumaron* die Nitrose-, allerdings auch die Thiophenrk., empfindlich stören können. — Die wesentliche Ursache der von SCHWALBE beobachteten Erscheinung liegt jedoch darin, daſs gewisse Kokereibenzole nur äuſserst geringe Mengen Thiophen enthalten, welche zwar noch mittels der Thiophen-, nicht aber der Nitroserk. schnell und sicher zu erkennen sind. — Das Versagen des LIEBERMANNschen Thiophennachweises ist mithin auf den allzu niedrigen Gehalt des betreffenden Bzl. an C_4H_4S zurückzuführen. — Während die Indopheninrk. — allerdings langsam — noch bei Ggw. von nur 0,01% Thiophen eintritt, zeigt sich die Blaufärbung durch nitrose H_2SO_4 fast momentan nur bei 0,4%ig. (und stärkeren) Lagg.; bei 0,25—0,30%ig. Lagg. tritt die Färbung erst nach 4, bei 0,18%ig. Lsgg. nach 6, bei 0,12%ig. Lagg. nach 20 Minuten und bei 0,1%ig. Lsgg. erst nach 1—2 Stunden auf. Ein Bzl. der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, in welchem nach DIMROTH (Ber. Dtsch. chem.

Ges. **32**. 758; C. **99**. I. 936) mit Hilfe von Hg-Salz 0,077% Thiophen nachzuweisen waren, gab dementsprechend mit nitroser H_2SO_4 keine Blaufärbung mehr, während die Prüfung mit Isatin noch positiv ausfiel. — Die LIEBERMANNsche Rk. führt man am besten wie folgt aus: Man vermischt reine konz. H_2SO_4 mit je 6% $NaNO_2$ und W., gießt nach 24 Stunden von Na_2SO_4 ab und versetzt nun 4 ccm des zu prüfenden Bzl. mit 3—4 Tropfen des Reagenzes. Durch andauerndes Aufklopfen der die Mischung enthaltenden Eprouvette auf die Handfläche läßt sich der Eintritt der Rk. beschleunigen; bei sehr thiophenarmen Bzll. erhält man meist noch eine schön blaue Fl., wenn man nach mehrstündigem Stehen den KW-stoff abgießt und den Rückstand mit reiner konz. H_2SO_4 übergießt. — Die Behauptung BAUERs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1244; C. **1904**. I. 1296), daß die *Indopheninreaktion* nur mit HNO_3-haltiger H_2SO_4 eintritt, ist inzwischen bereits von STORCH (S. 154) widerlegt worden; die Vff. haben ferner festgestellt, daß bei 130° getrocknetes *Indophenin*, die von BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 263) angegebene Zus. $C_{12}H_7ONS$ und nicht etwa eine H-ärmere Formel besitzt. — Beim Erhitzen mit H_2SO_4 liefert es eine der Indigosulfosäure ähnliche, in W. mit blauer Farbe l. *Sulfosäure*, die Seide, aber auch Filtrierpapier und Leinen, schön blau färbt. Ihre Alkalisalze sind in W. l., das Ba-Salz, $(C_{12}H_6O_4NS_2)_2Ba$, ist dagegen in k. W. unl. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2461—64. 25/6. [13/6.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

C. Reichard, *Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen. Morphin.* Ein hervorragendes Spezialreagens auf Morphin und seine Salze ist das *Formaldoxim*. Bringt man zu einer Mischung von Formaldoximsulfat und konz. H_2SO_4 eine Spur festes Morphin oder eines Morphinsalzes oder einen Tropfen einer Morphinlsg., so entsteht in der Kälte keine Veränderung. Erwärmt man aber, so bildet sich eine intensiv blauviolette, undurchsichtige Fl. Auf Zusatz von wenig W. bleibt die blaue Farbe noch erhalten, durch Verdünnen mit viel W. wird die Fl. dagegen fast entfärbt. Natronlauge zerstört die blaue Farbe sofort, NH_3 weniger rasch. Zinnchlorür ist ohne sonderliche Wirkung auf die Färbung. — Cocain, Strychnin und Brucin rufen unter den gleichen Bedingungen keinerlei Farbenrk. hervor, Atropin erzeugt eine schwärzlichbraune Farbe, die bereits auf Zusatz von einigen Tropfen W. wieder verschwindet. (Pharm. Zeitung **49**. 523—24. 22/6.) DÜSTERB.

Eduard Pflüger, *Abgekürzte quantitative Analyse des Glykogens.* (Vgl. PFLÜGERs Arch. **93**. 163; C. **1903**. I. 254.) Die Analyse ist in der Zeit von höchstens einem Tage auszuführen. 1. 100 g frischer Organbrei in 100 ccm sd., 60%ig. KOH eingetragen und 2 Stunden erhitzt. 2. Nach Abkühlung in ein Becherglas gegossen, 200 ccm sterilisiertes W. zugefügt, mit 400 ccm A. von 96% Tr. gefällt. 3. Nach Absitzen des Nd. Filtration durch ein schwedisches Filter von 15 ccm Durchmesser. Waschung einmal mit einer Mischung von 1 Vol. 15%ig. KOH + 2 Vol. A. von 96% Tr., dann mit A. von 66% Tr. 4. Lösen des Nd. mit sd. W., Auskochen des Filters mit dem unl. Rückstand. 5. Neutralisation der Lsg. Nur bei starker Abscheidung von Eiweiß nochmalige Filtration. 6. Zusatz von HCl bis zu einem Gehalte von 2,2%. Inversion in 3 Stunden. 7. Nach Abkühlung Neutralisation, Filtration, Best. des Zuckers im Halbschattenapp. Zuckerwert, multipliziert mit 0,927, gibt den entsprechenden Glykogenwert. (PFLÜGERs Arch. **103**. 169—70. 6/6. Bonn. Physiol. Lab.) KRÜGER.

E. Senft, *Über den mikrochemischen Zuckernachweis durch essigsaures Phenylhydrazin.* (Kurzes Referat nach Pharm. Post **35**. 425; C. **1902**. II. 663 u. **1904**. I. 1373.) Vf. berichtet nachträglich über die Resultate bei 15 Pflanzen; in einigen Fällen bildeten sich Kristalle, wahrscheinlich auch Osazone, erst nach 14 Tagen.

Das Chlorophyll bekommt manchmal rostgelbe Färbung und ein stacheliges oder körniges Aussehen. Die verholzte Membrane wird durch das Reagens intensiv gelb gefärbt, besonders das verholzte Parenchym, während die Gefäfse farblos bleiben. Die kutikularisierte u. verkorkte Membran wird gelb bis braun gefärbt. Mit *Holzzucker* entsteht in der Kälte Gelbfärbung, in der Wärme *Xylosazon*, $C_{17}H_{20}N_4O_3$; kleine Büschel. — Vf. empfiehlt das Reagens zur Beantwortung der Fragen über V., B., Wanderung u. Umwandlung des Zuckers. (Monatshefte f. Chemie **25**. 397 bis 420. 31/5. [4/2.] Wien. Pflanzenphysiol. Inst. der Univ.) BLOCH.

Alfredo Pagniello, *Über die Bestimmung der Feuchtigkeit im Brot.* Vf. empfiehlt folgende Methode, die sich bei jeder Art von Brot anwenden läfst: Man wägt das ganze Brot, trennt möglichst sorgfältig und vorsichtig das Weiche von der Kruste, wägt diese beiden Bestandteile für sich und findet so ihr Verhältnis zueinander. Alsdann bestimmt man in je 50—100 g der Kruste und des Weichens, wobei man möglichst gute Durchschnittsproben nimmt, den Gehalt an W. getrennt, durch etwa 7stünd. Erwärmen im Trockenschrank bei 105—110° u. berechnet dann den Gesamtgehalt an Wasser. 5 Proben *Kommifsbrot*, an verschiedenen Tagen der Bäckerei entnommen, ergaben bei der Prüfung einen Tag nach der Herst. übereinstimmend das Verhältnis zwischen Kruste und Weichem zu 1 : 3 und den Gesamtgehalt an Feuchtigkeit in % zu 40,6—40,9. Dieselben Brote zeigten, als je eine aus dem ganzen Brot geschnittene Scheibe oder ein Keil untersucht wurde, Abweichungen zwischen 37,28—41,50% Gehalt an Feuchtigkeit. (Boll. Chim. Farm. **43**. 309—13. Mai. [Januar.] Cagliari. Pharmaz.-chem. Lab. d. Hauptmilitärhospitals.) ROTH-Breslau.

Emilio Gabutti, *Über den Nachweis von Abrastol im Wein.* Etwa 100 ccm des betreffenden Weines werden mit einigen Tropfen NH_3 alkal. gemacht — um so eine Extraktion eines Teils des Farbstoffs des Weines durch Amylalkohol zu verhindern —, im Scheidetrichter alsdann mit etwa 10—15 ccm Amylalkohol einige Minuten ausgeschüttelt und nach dem Scheiden der Schichten der amylalkoh. Auszug filtriert. Das Filtrat wird in einer kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand mit etwas konz. Phosphorsäure, D. 1,7, aufgenommen, erhitzt, mit 1—2 Tropfen einer konz. Formaldehydlsg. versetzt, von neuem erhitzt und filtriert. Bei Ggw. von *Abrastol* im Wein — auch bei nur 0,1 g im l — zeigt das Filtrat grüne Fluoreszenz. — Wie mit H_3PO_4 gibt Abrastol auch mit konz. H_2SO_4 und Formaldehyd beim Erwärmen einen rötlichgelben Nd. und ein goldgelbes, grün fluoreszierendes Filtrat, doch tritt bei Verwendung von H_2SO_4 infolge zu langen Erhitzens leicht eine Braunfärbung ein, so dafs die Rk. besser mit H_3PO_4 ausgeführt wird. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 234—36. Siena. Chem.-pharmaz. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

E. Riegler, *Eine rasch ausführbare gasometrische Methode zur Bestimmung des Zuckers im Harn.* Traubenzucker wird durch $KMnO_4$ unter B. von K_2CO_3 und CO_2 oxydiert. $C_6H_{12}O_6 + 8KMnO_4 = 4K_2CO_3 + 2CO_2 + 8MnO_2 + 6H_2O$. Man kocht in einem Probierrohre 10 ccm des zehnfach verd. Harns mit 0,1 g $KMnO_4$, gibt allmählich bis 1 g $KMnO_4$ zu, kühlt dann ab und fängt in geeigneter Weise die durch H_2SO_4 aus K_2CO_3 entwickelte CO_2 zur volumetrischen Best. auf. Da der Harn noch andere organische Stoffe enthält, die mit $KMnO_4$ K_2CO_3 liefern, so ist eine Korrektur anzubringen. Vf. hat nach vielen Verss. festgestellt, dafs dieser Wert sich ergibt, indem man das Vol. des 24stündigen Harns in ccm durch 1000 dividiert und die so erhaltene Zahl von 7,5 abzieht. Es sei das Vol. = 1940 ccm, die Menge Glukose in 1 ccm Harn = 54,7 mg, so ist der Korrektionswert =

7,50 —1,94 = 5,56, folglich sind in 1 ccm = 54,7 —5,56 = 49,14 mg Glukose vorhanden. (Bull. Soc. des Sciences de Bucarest **13**. 20—26. Jan.-April. Jassy.) WOY.

Zeffiro Pozzi, *Kurze Bemerkungen zu der Notiz von Dr. A. Archetti bezüglich des Nachweises der Rhodanwasserstoffsäure im Harn mittels der von Prof. Pollacci befolgten Methoden.* Vf. wendet sich gegen die Kritik von A. ARCHETTI (Boll. Chim. Farm. **43**. 239; C. **1904**. I. 1406), die sich nur auf unwesentliche Teile der Arbeit von POLLACCI bezöge. (Boll. Chim. Farm. **43**. 317—18. Mai. [26/4.] Pavia.) ROTH-Breslau.

Andrea Archetti, *Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Harn.* Vf. weist gegenüber POZZI (vgl. vorstehend. Ref.) darauf hin, daſs seine Kritik der Arbeit POLLACCIs durchaus berechtigt gewesen, und daſs sie sich auch noch auf andere Teile der Arbeit erstrecken werde. (Boll. Chim. Farm. **43**. 358—60. Mai. [21/5.] Nova Brianza.) ROTH-Breslau.

H. Thoms, *Zur quantitativen Gerbstoffbestimmung in Drogen und galenischen Präparaten.* Vf. protestiert zunächst gegen die Art u. Weise, wie C. GLÜCKSMANN (S. 265) an der von ihm (Vf.) angewandten Methode zur Gerbstoffbest. Kritik geübt hat, wobei er darauf hinweist, daſs er dieser Methode ausdrücklich nur den Wert einer Orientierung beigelegt habe. Weiter erhebt Vf. Einspruch gegen das Vorhaben von GLÜCKSMANN, das ganze Gebiet der wissenschaftlichen Gerbstoffbearbeitung auf längere Zeit hinaus für andere unzugänglich machen zu wollen. (Z. Österr. Apoth.-V. **42**. 645—47. 25/6. [15/6.] Berlin-Steglitz.) DÜSTERBEHN.

Frederick Hudson-Cox und **William H. Simmons**, *Die Jodzahl als Hilfsmittel bei der Prüfung des Rosenöls.* Rosenöl verträgt bekanntlich einen erheblichen Zusatz fremder Öle, ohne daſs dieser durch Veränderung der Konstanten leicht erkennbar wäre. Vff. glauben, in Best. der Jodzahl ein brauchbares Hilfsmittel zur Reinheitsbeurteilung gefunden zu haben. 0,1—0,2 g Öl werden mit 10 ccm 90%ig. A. und 25 ccm HÜBLscher Lsg. 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann möglichst schnell titriert. Bei Ersetzung des A. durch Chlf. wurde ein Unterschied nicht gefunden. 5 Proben Rosenöl bekannter Herkunft, die auch nach ihrem sonstigen Verhalten als rein anzusehen waren und aus verschiedenen Jahren stammten, hatten die Jodzahlen 187—193. Es hatten hingegen die Jodzahlen künstliches Rosenöl mit Stearopten 221—254, ohne Stearopten 261—279, Stearopten 0,0, Palmarosaöl 296—307, Afrikanisches Geraniumöl 213—225, Bourbonisches 213—215, Spanisches 211. Natürliches Geraniol 239, künstliches 307, Citronellöl 217, Citronellol 187, Linalool 280, Citral 175.

Von 8 aus anderen Gründen als verdächtig erklärten Proben hatten 2 die Jodzahlen 133 und 142, eine 206, die anderen über 212 bis 245. In der Besprechung des Vortrages wurde die Zuverlässigkeit der Beststt. angezweifelt, indem z. B. Citronellol mit nur einer Doppelbindung nicht nur etwa die halbe Jodzahl des Geraniols und Linalools mit 2 Doppelbindungen hätte. Vff. stellen noch weitere Unterss. über diesen Punkt in Aussicht. (The Analyst **29**. 175—80. Juni. [2/3.*].) WOY.

Technische Chemie.

A. Krüger, *Die chemische Groſsindustrie.* Vf. berichtet über die Geschichte und die Produktionsfaktoren der chemischen Groſsindustrie, sowie über die chemische Groſsindustrie im Handel. (Handbuch der Wirtschaftskunde Deutschlands **3**. 484 bis 502. 1903. Mülheim a. Rh.) VOLLAND.

Georg Kühnemann, *Über die Verwendbarkeit verschiedener Rohrmaterialien für Hauswasserleitungen mit besonderer Berücksichtigung der Bleiröhren.* Die Abhandlung enthält eine Übersicht über die einschlägige Literatur und behandelt, gestützt auf die von der Kgl. Versuchs- u. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung eingeforderten Gutachten einiger Spezialtechniker, die Frage nach der zweckmäfsigsten Auswahl des Materials für Hauswasserleitungen. Verss. hat Vff. nicht angestellt. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] **27**. 314—50. Berlin.) PROSKAUER.

P. Miquel u. **H. Mouchet**, *Über eine bakterielle Reinigungsart von Quell- und Flufswasser mit Hilfe von feinem Sand.* Das Verf. soll sich von der in Europa u. Amerika angewandten Sandfiltration dadurch unterscheiden, dafs es mehr der natürlichen, im Boden bewirkten Reinigung infektionsverdächtiger Quell- u. Flufswässer sich nähert. Vff. benutzen hierfür einen gleichmäfsigen, feinen Sand von ca. 1 m Stärke, der auf einer gut drainierten Kiesschicht ruht. Das zu reinigende W. wird so gleichmäfsig wie möglich über die Filteroberfläche verteilt. Die Filtrationsgeschwindigkeit soll 576 mm in 24 Stdn. betragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1245—46. [16/5.*].) PROSKAUER.

H. Brunck, *Die Einführung der Alkalischmelze von Sulfosäuren in die Technik.* Vf. erwidert WICHELHAUS (S. 162), dafs er die genaue Angabe des Zeitpunktes, an welchem α-Naphtol, bezw. das daraus dargestellte Dinitronaphtol als Prodd. eines regelmäfsigen Fabrikbetriebes zuerst auf den Markt gelangten, noch immer vermisse, u. weist darauf hin, dafs PERKIN and SONS schon 1869 Alizarin in den Handel brachten. (Die chem. Ind. **27**. 340. 1/6.) BLOCH.

Paul Wangemann, *Die Calciumcarbidindustrie.* Eine kommerzielle Studie. Die monographisch ausführlich gehaltene Abhandlung zerfällt in folgende Abschnitte: I. Die Technik der Carbidindustrie. II. Die Charakteristik der Industrie. 1. Die Produktion: a) die Kraftverhältnisse; b) die Arbeitsverhältnisse; c) die Rohmaterialien; d) Selbstkosten. 2. Der Vertrieb des Carbids. III. Die Entw. der Industrie. 1. Die Produktion: a) das Bullier-Patent; b) die wirtschaftlichen Einflüsse; c) die Gründung der Carbidfabriken; d) die finanzielle Entw. der Carbidwerke; e) die Beteiligung des deutschen Geldes im Auslande. 2. Der Konsum und der Markt: a) die Zeit des Carbidmangels; b) die Zeit des Carbidüberflusses; c) das erste Syndikat und seine Herrschaft; d) das zweite Syndikat; e) die Entw. des Marktes zurzeit des zweiten Syndikats. IV. Die Aussichten für die Industrie. (Die Chem. Ind. **27**. 234—43. 15/5. 275—86. 1/6. u. 314—22. 15/6.) ROTH-Breslau.

Hirzel, *Über Aluminiummagnesiumhydrosilikat (Floridableicherde).* Die aus den Vereinigen Staaten stammende *Floridableicherde* bildet frisch gegraben eine grünliche nasse M., die getrocknet in eine spröde, leicht spaltbare M. übergeht. Im Durchschnitt enthält die Floridableicherde, die in verschiedenen Sorten je nach der Körnung in den Handel kommt, in %: 17,95 W., 56,53 SiO_2, 11,57 Al_2O_3, 6,29 MgO, 3,32 Fe_2O_3, 3,06 CaO und 1,28 Alkalien und Differenz. Die entfärbende und reinigende Wirkung der Floridableicherde beruht darauf, dafs sie auf manche die Öle oder Fette verunreinigenden, färbende u. schleimige Stoffe eine gröfsere Flächenanziehung ausübt als auf die Öle und Fette selbst. Vf. geht alsdann auf die Vorbehandlung der Bleicherde (Entwässerung) ein, von der ihre Bleichwirkung mit bedingt wird, und bespricht, bei welchen Temperaturen, in welchen Mengenverhältnissen, und auf welche Weise (Filtrier- oder Mischverf.) die Bleicherde mit

den betreffenden Mineral-, Pflanzen- oder Tierölen zweckmäfsig in Wirksamkeit gebracht wird. Schliefslich behandelt Vf. noch die Frage der Regenerierung der Bleicherde. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 116—18. Juni und 145—46. Juli.) ROTH-Breslau.

Anton Waegner, *Über die technische Verwendung der seltenen Erden.* Eine Besprechung der wichtigsten Vorschläge bezüglich der Verwendung von Verbb. der seltenen Erden mit Ausschlufs der Beleuchtungstechnik. (Die Chem. Ind. **27**. 311 bis 314. 15/6. Wien.) ROTH-Breslau.

Diegel, *Das Verhalten einiger Metalle im Seewasser.* Die Unterss. beziehen sich auf die Seewasserbeständigkeit einiger *Nickel-Kupfer-* und *Kupfer-Zinklegierungen*, die Wirkung des *Eisens* als Schutzmittel für andere Metalle, das Anfressen kupferner Rohrleitungen an Bord der Schiffe und schliefslich auf den Einfluſs des Phosphor- und Nickelgehalts im Eisen hinsichtlich dessen Seewasserbeständigkeit. Bezüglich der Ergebnisse sei auf die vorliegende Abhandlung u. die ausführlicheren Mitteilungen in den „Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleifses" (**1903**, Heft 3—5) hingewiesen. Einen Anhang zur Arbeit bildet eine Erwiderung des Vfs. gegen RINNE (Stahl u. Eisen **24**. 82) und eine Entgegnung des letzteren (Stahl u. Eisen **24**. 567—74. 15/5. und 629—42. 1/6.) ROTH-Breslau.

K. Andrlík und **Vl. Stanèk**, *Versuche über zweifache und dreifache Saturation.* Bei Laboratoriumsverss. unter Benutzung von Fabriksäften von der 1. Saturation und eingehender Unters. der hierbei gewonnenen Prodd. haben Vff. gefunden, dafs durch die chemische Analyse keine auffallenden Unterschiede zwischen den beiden Arbeitsverff. ermittelt wurden; die Füllmassen der dreifachen Saturation waren jedoch etwas lichter. Ein sicheres Urteil über den Vorzug der einen oder anderen Methode war nicht zu finden. Auch bei Verss. im Grofsen war in chemischer Beziehung kein bedeutender Unterschied festzustellen. Der Hauptunterschied zeigte sich im Aussehen der Säfte und fertigen Prodd., die bei der dreifachen Saturation am leichtesten waren. Die Anwendung von SO_2 bei der 3. Saturation ergab eine gröfsere Reinigung als die von CO_2; der Schlamm enthielt im 1. Fall etwa dreimal soviel organische Substanz als bei der Arbeit mit CO_2. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **28**. 381—404. 15/6. Prag. Vers.-Stat. f. Zuck.-Ind.) MACH.

Fr. Weis, *Über die Umwandlung der Eiweifskörper während Mälzen und Brauen.* Vf. stellte es sich zur Aufgabe, in die „Bedeutung der Eiweifsstoffe für die verschiedenen Eigenschaften des Bieres, sowie in die Ursachen ihrer Umwandlung Einsicht zu nehmen, um mit Hilfe dieser Einsicht dazu zu gelangen, nach Möglichkeit diese Stoffe aus dem Biere zu entfernen, bezw. in eine bestimmten Zwecken dienende Zustandsform zu bringen". Nach GRIESSMAYER wird der Gehalt an l. Albumin während des Mälzens vermehrt, ohne dafs dieser Körper eine wesentliche Veränderung seines Charakters erleidet, während das Gersteglobulin u. -glutin verschwinden und neuen Verbb. ganz anderer Zus. und Eigenschaften Platz machen. Es werden dann weiter Albumosen, sowie eine beträchtliche Menge nicht eiweifsartiger Körper neu gebildet, welche als einfacher gebaute Spaltungsprodd. der Eiweifsstoffe hervorgehen. Nach den Erfahrungen des Vfs. wird oft sogar fast die Hälfte der letzteren so weit umgewandelt.

Vf. gibt eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten über die Enzyme der Gerste u. des Malzes (vgl. auch Z. f. ges. Brauw. **26**. 476; C. **1903**. II. 298; **1904**. I. 385). Nach seinen Verss. erfolgt die Proteolyse (der Abbau zu Albumosen) ziemlich umfangreich bereits bei verhältnismäfsig niedrigen Temperaturen (4°, 20°), mit einem ausgesprochenem Optimum bei 51°, wo die Wirkung fast doppelt so kräftig

ist wie bei 35 und bei 60°. Das Minimum liegt unter 4°, das Maximum bei oder unter 70°. Die tiefer gehende Spaltung (Umwandlung von Albumosen in Prodd., welche durch Gerbsäure nicht gefällt werden) erfolgt bedeutend langsamer als die Albumosenbildung. Diese hat ihr Optimum zwischen 45—50° (wahrscheinlich bei 47—48°); aber die Kurve läuft auf dieser Strecke der Abszissenachse fast parallel. Bei 35° ist die Wirkung nur wenig schwächer als bei 47°, aber bei 60° ist sie viel schwächer und hört bei 70° ganz auf. Bei 5° ist nach 2 Stunden keine, bei 15° nur eine ganz schwache Wirkung zu spüren. Diese Ergebnisse dürften auf die Art und Weise, wie das Maischen geführt wird, Einfluſs haben können. Verss. über die Einw. von Malzauszug auf Maischen mit zugesetzter (1, 2½ und 5%) Eiweiſssubstanz (Weizenglutin), bei denen innerhalb verschiedener Zeiträume die Mengen von N bestimmt wurden, welche der Fällung durch $SnCl_2$, bezw. Gerbsäure, entgingen (bei 50° angestellt), bewiesen, daſs einerseits die Schnelligkeit, mit welcher die beiden Prozesse (tryptische und peptische Einw.) verlaufen, sehr verschieden ist, andererseits daſs eine umfassende, tiefgehende Umwandlung der Eiweiſssubstanz stattfindet. Das proteolytische Vermögen ist auſser von der Temperatur auch von der Rk. abhängig. Eine ausgesprochene alkal. Rk. hemmt die proteolytische Wirksamkeit, bei neutraler Rk. ist sie sehr schwach, die sauern (primären) Phosphate fördern sie. Nützlich ist daher eine Zugabe von S. bis zu dem Punkte, wo sämtliche sekundären Phosphate in primäre umgewandelt sind. Zusatz von S. über diesen Punkt hinaus schädigt die Tätigkeit der Enzyme.

Für die Praxis des Brauens haben die Verss. ferner gezeigt, daſs, wenn man aus irgend einem Grunde den Gehalt der Würze an proteolytischen Umwandlungsprodd. zu erhöhen wünscht, man nicht ausschlieſslich auf den Gehalt des Malzes an Eiweiſsstoffen angewiesen ist, sondern auch solche anderen Ursprunges zusetzen kann. — Die proteolytischen Enzyme, die beim Keimen in der Gerste gebildet werden, vertragen die Prozesse, welche zur Umwandlung des Grünmalzes in Darrmalz angewendet werden.

Vf. studierte dann die Bedeutung der proteolytischen Enzyme beim Sudprozeſs u. die Frage, ob es möglich wäre, den Albumosengehalt durch Zusatz irgend eines Eiweiſskörpers oder durch Einmischung von Mehl aus ungekeimtem Korn oder anderen Früchten zum Malz zu beeinflussen. Wenn es sich z. B. darum handelt, das Bier möglichst N-arm zu machen, ohne doch der Würze ihren für die Ernährung der Hefe zweifellos unentbehrlichen Gehalt an Amiden und ähnlichen Körpern zu entziehen, so scheint ein Zusatz von Malzmehl geeignet. (Z. f. ges. Brauw. **27**. 385 bis 389. 405—7. 420—23. 440—45. Mai. Juni. Carlsberg. Lab. in Kopenhagen.)

PROSKAUER.

Leopold Nathan, *Über den Einfluſs der Metalle auf gärende Flüssigkeiten.* In Apfelsaft und gehopfte Bierwürze wurden aus dünnen Blechen reiner Metalle hergestellte Cylinder eingetaucht. Die Apfelmoste zeigten bei der Gärung durchweg gröſsere Widerstandskraft gegen die Metalle als die Bierwürzen; obwohl erstere wesentlich mehr Metall gel. hatten (0—3,369 g pro 800 g Fl. u. 480 qcm wirksamer Kontaktfläche), blieben sie alle während und nach der Gärung glanzhell. Dagegen zeigten die Bierwürzen bei Eisen sogar schon nach der Sterilisation einen gräulichen Schimmer, der sich während der Gärung zu einer tintenartigen Farbe und einen schwarzen Nd. verdichtete. Die Menge der gel. Metalle, die alle in der Bierwürze mehr oder weniger intensive Färbungen und Ndd. erzeugten, betrug hier 0—1,09 g. Als besonders gärungshemmend erwiesen sich Neusilber, Cu, Zn, Messing. Bronze und schwarzes Eisen; zu den mittelstarken Giften für Hefe gehören Sn u. Pb, während Zelluloid, poliertes Fe, Glas, Hartgummi, Ag, Au, poliertes Sn, Weiſsblech, Al, Ni und einige Legierungen sich teilweise indifferent, teilweise schwach giftige verhilten. Die Beschaffenheit der Metalloberfläche ist also auch ein sehr

einflufsreicher Faktor bei der Gärungshemmung. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 12. 93—94. Gärungsphysiol. Lab. Zürich.) PROSKAUER.

Rudolf Fürstl von Teichek, *Studien über die Verteilung der diastatischen Enzyme des Grünmalzes.* Vf. suchte auf chemischem Wege Aufschlufs über die quantitative Verteilung der diastatischen Fermente in den verschiedenen Organen des gekeimten Gerstenkorns zu erlangen und die Eigenschaften dieser diastatischen Stoffe miteinander zu vergleichen. Das Malzkorn besteht aus 3 wesentlichen Teilen, dem Graskeim samt Schildchen, dem Wurzelkeim und dem Endosperm samt Hüllblättern und Spelzen. Zum Nachweis der diastatischen Fermente in den Wurzelkeimen — im Endosperm und den Graskeimen sind die Fermente bereits von BROWN und MORRIS nachgewiesen worden — wurde etwa 1 g derselben auf das feinste zerrieben, mit 25 ccm 20%ig. A. digeriert, nach 24 Stunden filtriert und ein Teil des Filtrats nach ZULKOWSKI mit etwa $^1/_4$—$^1/_3$ Volumen Ä. kräftig geschüttelt, wobei die für ungeformte Fermente charakteristische Ausscheidung einer froschlaichartigen M. in der Ätherschicht stattfand. Auch verflüssigte der filtrierte Auszug verkleisterte Stärke. Zur Gewinnung der diastatischen Fermente wurden die 3 Bestandteile des Grünmalzes im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, mit reinem Quarzsand möglichst fein zermahlen, 24 Stunden mit absol. A. digeriert, der vom A. durch Abgiefsen, bezw. noch im Vakuum befreite Rückstand mit der entsprechenden Menge von konz. Glycerin wiederholt behandelt, nach 4-tägiger Digestion durch Leinwand und Papier abfiltriert und mit konz. Glycerin nachgewaschen. Die klare, gelbliche Glycerinlsg. wurde alsdann in einen hohen, mit der 4-fachen Menge von absol. A. gefüllten Cylinder eintropfen gelassen, der Nd. nach 24 Stunden abfiltriert, mit absol. A. und Ä. gewaschen und unter den Rezipienten der Luftpumpe gebracht. Das aus den Endospermen erhaltene Prod. war rein weifs, die beiden anderen gelblich. Beim Verreiben dieser Prodd. mit k. W. tritt keine eigentliche Lsg. ein; Guajakharz, gel. in etwas A., gibt nach Zusatz einiger Tropfen H_2O_2 mit einem Tropfen der Fermentlsg. eine Blaufärbung. Die Elementaranalyse der Prodd. ergab folgende Zahlen in Prozenten, auf aschenfreie Substanz umgerechnet:

	Diastase aus dem		
	Endosperm	Graskeim	Wurzelkeim
C	49,87	48,78	47,72
H	6,72	7,20	7,06
O	34,22	35,41	38,02
N	9,19	8,61	7,20

Danach handelt es sich bei allen 3 Prodd. im wesentlichen um einen Stoff von annähernd gleicher Zus. Die prozentuale Menge von Diastase in 100 Gewichtsteilen beträgt beim Endosperm 2,836, beim Graskeim 5,57 und beim Wurzelkeim 4,25%. Demgemäfs sind die aus der Plumula, bezw. der Radicula des Embryos entstandenen Organe des Malzkornes die an diastatischen Fermenten reichsten Teile, ein Befund, der von den Zahlen von BROWN und MORRIS abweicht. Diese Forscher hatten nach ihrer Methode eben nur die prozentuale Verteilung des verzuckernden Enzyms im Malzkorn festgestellt. — Über das Verhalten der aus den 3 Teilen des keimenden Gerstenkornes dargestellten diastatischen Fermente gegenüber Stärkekleister. Zu diesen Verss. wurde je 1 g reinster Kartoffelstärke mit je 50 ccm W. zu einem Kleister verkocht, bei 25° mit je 0,05 g der diastatischen Prodd., die vorher mit 2—3 ccm W. verrieben wurden, in einem Marienbade unter langsamem Erhitzen bis auf 55° gemaischt. Dabei ergab sich,

daſs, während die Diastase aus dem Endosperm und dem Graskeim Stärkekleister zu lösen und zu verzuckern im Stande ist, die Wurzeldiastase nur ein in besonders hohem Maſse ausgebildetes Verflüssigungsvermögen besitzt. Die geringen Mengen des vorhandenen verzuckernden Enzyms werden bei der Darst. der Wurzeldiastase derart geschwächt, daſs dasselbe seine Wirksamkeit einbüſst. — Vf. erblickt in seinen Unterss. eine Bestätigung der Zwei-Enzymtheorie von CUISINER, WYSMANN und POTEVIN, nach denen die zweifache Wirkungsweise der Diastase, die stärkelösende und die verzuckernde, zwei verschiedenen Fermenten zukommt. (Die Chem. Ind. **27**. 270—75. 1/6. Prag. Chem.-techn. Lab. der k. k. deutschen techn. Hochsch.)
ROTH-Breslau.

Alfred Pollak, *Die stärkeabbauenden Enzyme im Grünmalze.* Vf. hat seine Verss. über die Enzyme, zugleich mit Berücksichtigung der gebildeten S., an zwei Pilsener Grünmalzsorten angestellt, von denen die eine mit gewöhnlicher Wasserweiche, langer Führung und vorsichtiger Darrung, die 2. mit umschichtiger Luftwasserweiche, Behandlung auf der Darre auſserdem mit SO_2, hergestellt war; das 3. Grünmalz war ein bayerisches und wie das 2. Pilsener behandelt. Der stärker einsetzende Eiweiſsabbau (angenommen, er wäre durch die Bakterienwirkung bedingt und nicht umgekehrt diese vielleicht nur durch die intensivere lokale Wärmeentw.) erzeugte einen Überschuſs von verflüssigender Diastase; bei weiterer langsamer Entw. wird erst das Verzuckerungsvermögen in erhöhtem Maſse gebildet, zum Teil wahrscheinlich auf Kosten der Bildungsgeschwindigkeit der verflüssigenden Modifikation. Das Verhalten des bayerischen Malzes auf der Darre war ein dem Pilsener sehr verschiedenes. Bei n. Darrung nahm das Fermentativvermögen dem Steigen der Temperatur entsprechend zuerst langsam, gegen Schluſs sehr rasch ab. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 317—19. 4/6. Chem. Lab. der I. Wien. Exportmalzfabr. HAUSER & SOBOSKA.)
PROSKAUER.

G. Magnanini und **G. A. Venturi**, *Weitere Untersuchungen über die Inversion des Zuckers in den gegipsten Weinen.* Die Unters. von 9 gegipsten Weinen bestätigte die früheren (Vff., Staz. sperim. agrar. ital. **35**. 714; C. **1903**. I. 186, sowie MAGNANINI, Z. f. Elektrochemie **9**. 751; C. **1903**. II. 856) Schlüsse, daſs nämlich saure Sulfate und freie H_2SO_4 sich im gegipsten Wein nicht finden. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 200—9. Modena. Allgem. chem. Lab.)
ROTH-Breslau.

Leone Levi Bianchini, *Der Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel für die technische Extraktion von Fettsubstanzen.* Tetrachlormethan ist das geeignetste Extraktionsmittel für Fettgewinnung auch im Groſsen und besitzt trotz seines noch hohen Preises viele Vorzüge (Unentflammbarkeit, Geruchlosigkeit, Vermeidung von Verlusten etc.), die seiner Einführung in die Praxis das Wort reden. Seine Dämpfe sind entgegen FREYSS (Chem.-Ztg. **27**. II. 1137) nur von geringer anästhetisierender Wirkung. In ganz reinem Zustande dürfte CCl_4 auch Verwendung zur Extraktion von äth. Ölen finden. Bezüglich der Einzelheiten der Arbeit sei ihres mehr technischen Inhaltes wegen auf das Original verwiesen. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 171—84.)
ROTH-Breslau.

Francis Marre, *Der jetzige Stand der Seifenindustrie.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über die bei der Seifendarstellung sich abspielenden chemischen Vorgänge, spricht dann die verschiedenen Arten Seife einzeln durch und weist schlieſslich auf Miſsstände hin, die auf dem Gebiete der Seifenindustrie besonders häufig zu beobachten sind. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 249—60. 12/6. [Mai.] Treassan. Herault.)
WOY.

v. Cochenhausen, *Die in der Färberei noch verwendeten natürlichen Farbstoffe*

und ihre Wertbestimmung. Der Vf. bespricht das Prinzip und die Anwendungsart der *natürlichen Farbstoffe*, die Gründe, weshalb sie noch verwendet werden, die Waren, zu deren Färbung sie dienen, und die einfachsten Methoden ihrer Wertbestimmung. (Z. f. angew. Ch. **17**. 874—86. 24/6. [18/3.] Chemnitz.) PRAGER.

Wilhelm Massot, *Neuerungen auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe.* Die Publikation gibt eine zusammenfassende Darst. der Neuerungen auf dem Gebiete der Kunstseide, des Mercerisierens, des Seidenfinishs und der Seidenbeschwerung. (Z. f. angew. Ch. **17**. 854—66. 24/6. [17/2.].) PRAGER.

E. Marckwald u. Fr. Frank, *Ein Beitrag zur Wertschätzung des Guayrulekautschuks.* In einem Artikel in der India Rubber World sind die häufiger auftretenden Angebote „kautschukähnlicher Gummisorten" ganz allgemein als schwindelhafte Unternehmungen gekennzeichnet worden. Der Angriff wendet sich speziell gegen den Guayrulekautschuk. Dem gegenüber weisen Vff. auf ihre früheren Unterss. dieses Prod. hin (Wiener Gummi-Ztg. vom 20/4. **1903**), durch die der Guayrulekautschuk, der aus der in Mexiko wachsenden Composite Parthenium argenteum gewonnen wird, als gut verwendbare Rohkautschuksorte gekennzeichnet worden ist. Die anfänglich in den Handel gekommenen Prodd. hatten sehr verschiedene Zus. Durch Abänderung des Gewinnungsverf. ist es gelungen, das Prod. wesentlich zu verbessern, so daſs der Gehalt an Kautschuksubstanz von 33,8% in der zuerst untersuchten Substanz auf 77,86% in einem jüngeren Prod. gestiegen ist. Dementsprechend ist der Gehalt an Harz u. besonders an W. zurückgegangen. Die Kautschuksubstanz ist durch das Nitrosit (nach HARRIES) und das Stickstoffperoxyd-Additionsprod. (nach WEBER) zweifellos als Kautschuk identifiziert worden. (Gummi-Ztg. Dresden **18**. 650—51.) ALEXANDER.

E. Schulze, *Bleiglätte und Vulkanisation.* Zusatz von Bleiglätte zu Gummimischungen übt ganz allgemein, besonders aber bei geringeren Rohgummisorten einen sehr günstigen Einfluſs auf den Vulkanisationsprozeſs aus. Es brauchen bei Ggw. von Bleiglätte die Vulkanisationsbedingungen weniger genau innegehalten zu werden, und die erhaltenen Prodd. zeichnen sich durch gröſsere Festigkeit und Elastizität aus. Dieser Einfluſs macht sich bei jeder Heiſsvulkanisation, besonders aber bei der Vulkanisation in heiſser Luft geltend. Für die Erklärung dieser Erscheinungen ist zunächst die D. der Bleiglätte in Betracht zu ziehen. Bei Verwendung gleicher Gewichtsteile anderer Stoffe (z. B. Kreide) wird der Kautschuk stärker verd., als durch die spez. schwerere Bleiglätte. Doch läſst sich die Wirkung der Bleiglätte nicht allein aus diesem Umstande erklären. Es wird deshalb vielfach angenommen, daſs die Bleiglätte katalytisch als Schwefelüberträger wirke. Vf. führt aus, daſs durch diese Annahme die Wirkung der Bleiglätte nicht befriedigend erklärt würde. Nach Ansicht des Vfs. ist die Wirkung zunächst eine rein physikalische. PbO und das aus demselben entstehende PbS wirken als energische Wärmeüberträger und veranlassen dadurch, daſs das Gemisch aus Kautschuk und Schwefel schneller auf die Reaktionstemperatur gebracht wird. Andererseits ist für die Qualität der Prodd. die chemische Rk. von Wichtigkeit, die sich zwischen der alkal. Bleiglätte und den Kautschukharzen abspielt. Es werden Bleiseifen gebildet, welche die Qualität der Kautschukmasse wahrscheinlich günstiger beeinflussen, als die analogen Mg- u. Ca-Seifen. Schlieſslich ist auch die Fähigkeit der Bleiglätte, überschüssigen Schwefel aufzunehmen, von Wichtigkeit für den Verlauf des Vulkanisationsprozesses. (Gummi-Ztg. Dresden. **18**. 749—51.) ALEXANDER.

Karl Hampke, *Die Sprengstoffindustrie.* Vf. berichtet über Sprengstoffe (Pulver

Dynamit etc.) und Zündwaren in volkswirtschaftlicher Bedeutung. (Handbuch der Wirtschaftskunde Deutschlands 3. 529—38. 1903. Posen.) VOLLAND.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 22b. Nr. 152013 vom 7/9. 1900. [28/5. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 103395 vom 11/8. 97.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von säurefärbenden Farbstoffen der Anthracenreihe.* Nach dem Verf. des Hauptpat., wonach *Diaminodioxyanthrachinonsulfosäuren* durch Einw. von schwefligsauren Salzen auf Dinitrodioxyanthrachinone erhalten werden, werden nun auch die Alkyläther dieser Dioxyanthrachinone, insbesondere des *p-Dinitroanthrarufins* (erhältlich z. B. durch Nitrieren von Anthrarufinäther) in Sulfosäuren übergeführt. Die so erhaltenen *p-Diaminoanthrarufindialkylätherdisulfosäuren* sind kräftige Farbstoffe, welche ungebeizte Wolle in intensiven, violetten Tönen anfärben. Besonderes technisches Interesse erlangen sie noch dadurch, dafs sie beim Verseifen leicht u. glatt unter Abspaltung der Alkylgruppen in die äufserst wertvollen *p-Diaminoanthrarufindisulfosäuren* übergehen.

Kl. 22f. Nr. 152305 vom 14/6. 1903. [3/6. 1904].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farblacken.* Nach diesem neuen Verf. werden Farblacke erhalten, wenn man niedrig, bezw. auf dem Wasser- oder Dampfbad schm. Azofarbstoffe oder Azofarbstoffgemische mit Substraten und event. noch anderen Farbstoffen in trockener oder angeteigter Form mit oder ohne Zusatz von Mitteln, welche die Schmelzbarkeit der Farbstoffe erleichtern, wie Alkalisalze höherer Fettsäuren, Phenole, Acetin, Glycerin, Anilin etc., innig vermischt und event. trocknet. Bringt man z. B. den Farbstoff aus *Rohxylidin* + β-Naphtol, welcher bei gewöhnlicher Temperatur eine klebrige M. darstellt, unter Erwärmen mit fein gemahlenem Schwerspat, Kaolin, Tonerde oder anderen für die Lackbereitung gebräuchlichen Substraten in trockener Form zusammen u. vermischt innig, so entsteht ein scharlachrot gefärbtes Produkt von aufserordentlich grofser Lebhaftigkeit der Nuance und sonstigen sehr wertvollen Eigenschaften, welches ohne weiteres als Farblack Verwendung finden kann. Die Herst. der Farblacke kann auch in der Weise geschehen, dafs man das Substrat anteigt und dann mit dem geschmolzenen Farbstoff innig verrührt; die erhaltene Paste kann entweder bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur getrocknet oder auch direkt als solche benutzt werden. Die endgültige Fülle der Nuance tritt in allen Fällen erst bei dem Trocknen in Erscheinung. An Stelle des Farbstoffs Rohxylidin + β-Naphtol kann man mit besonderem Vorteil die aus dem von m- und p-Xylidin befreiten Rohxylidin (sogen. *Retourxylidin*) mit β-Naphtol erhältlichen Farbstoffe benutzen, sowie die aus den einzelnen Bestandteilen des Retourxylidins hergestellten Kombinationen. Analoge Resultate erhält man bei Verwendung anderer Azofarbstoffe, welche entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur ölig ausfallen oder sich leicht, zum mindesten auf dem Wasser- oder Dampfbad, verflüssigen lassen. Beispiele von solchen Farbstoffen sind Roh- (bezw. Retour-)xylidin + Phenol oder Kresol, o-Toluidin + Phenol, bezw.

p-Kresol. Fernerhin kann man den oben bezeichneten, leicht schmelzbaren Farbstoffen auch andere Azofarbstoffe, z. B. Anilin-azo-β-naphtol etc., oder auch organische Farbstoffe anderer Natur (Rosindon etc.) beimischen, welche an sich fest sind und erst bei hoher Temperatur schmelzen. Diese Mischungen zeigen alsdann gleichfalls die Eigenschaft, sich leichter verflüssigen und damit direkt zu der oben beschriebenen Lackbildung verwenden zu lassen. Man kann infolgedessen auch z. B. den aus Rohtoluidin + p-Kresol dargestellten Farbstoff benutzen, obschon p-Toluidin-azo-p-kresol erst bei höherer Temperatur schmilzt. An Stelle der oben genannten Substrate oder neben diesen lassen sich schliefslich auch gefärbte Körper, wie Mennige, Zinnober oder auch künstlich erzeugte Farblacke, welche mit den oben angeführten Substraten und lackbildenden Farbstoffen, wie Ponceau, Litholrot etc., mit oder ohne Fällungsmittel erzeugt sind, verwenden.

Kl. 22f. Nr. 152344 vom 26/6. 1903. [3/6. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 152305 vom 14/6. 1903; vgl. vorstehend.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Farblacken.* Das Verf. des Hauptpatents wird dadurch abgeändert, dafs man die dort verwendeten Azofarbstoffe durch höher schmelzende ersetzt unter gleichzeitiger Verwendung der im Hauptpatent bereits genannten Mittel, welche mit diesen Farbstoffen auf dem Wasser- oder Dampfbad geschmolzene homogene Massen bilden.

Kl. 22f. Nr. 152552 vom 31/5. 1903. [13/6. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von lichtechten Farblacken.* Es hat sich gezeigt, dafs der Monoazofarbstoff aus diazotierter *o-Aminobensoesäure* und *1-Naphtol-3,6-disulfosäure* sich sehr gut für die Lackfarbenfabrikation eignet, indem derselbe Farblacke von grofser Lichtechtheit liefert. Die so erhaltenen Farblacke sind z. B. erheblich lichtechter wie die im Patent 141257 (vgl. C. **1903**. I. 1108) beschriebenen Lacke des Farbstoffs aus diazotierter o-Aminobenzoesäure und 2-Naphtol-3,6-disulfosäure.

Kl. 22f. Nr. 153042 vom 17/1. 1902. [24/6. 1904].

Farbwerke W. A. Hospelt, G. m. b. H., Cöln-Ehrenfeld, *Verfahren zur Herstellung einer weifsen Anstrichfarbe.* Um bei der Herst. von weifser Anstrichfarbe durch Verreiben von Bleioxyd bei Ggw. von W. mit Alkalichlorid (Kochsalz) und Behandlung der nach dem Auswaschen des Ätzalkalis erhaltenen M. mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen, ein von Bleihydroxyd freies Erzeugnis zu erzielen, wodurch die nachträgliche B. gelbgefärbter Bleisalze aus dem Bleihydroxyd beim Vermischen der Farbe mit Ölen vermieden wird, werden die Schwefelsäure oder die schwefelsauren Salze in solcher Menge zugesetzt, dafs schwach saure oder neutrale Reaktion eintritt.

Kl. 22g. Nr. 152179 vom 14/7. 1903. [3/6. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 139441 vom 14/10. 1900; vgl. C. **1903**. I. 749.)

Berliner Holz-Comptoir, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung einer längere Zeit haltbaren Emulsion aus Teeröl und wässeriger Chlorzinklösung.* Es hat sich ergeben, dafs die Dauer des Hindurchleitens der Luft bei dem Verf. des Hauptpatents bedeutend abgekürzt werden kann, wenn durch die erwärmte Steinkohlenteeröl-Holzteerlsg. zunächst kurze Zeit Luft hindurchgeblasen wird u. unter weiterer Luftführung die Chlorzinklsg. allmählich zugegeben wird. Diese Arbeitsweise gewährt neben der Abkürzung der Luftbehandlung noch den Vorteil, dafs sowohl die Steinkohlenteeröl-Holzteerlsg. als auch die wss. Chlorzinklsg. nur eine Temperatur

von etwa 60—70° zu haben brauchen, und dafs nach dieser Arbeitsweise eine Mischung erhalten wird, die weitaus inniger und noch haltbarer ist als die, welche nach der Arbeitsweise des Hauptpatents bei Kochhitze hergestellt wird. Die fertige Tränkungsflüssigkeit kann daher sogleich in den luftleeren Tränkungscylinder eingesaugt werden, was bei der nach dem Hauptpatent hergestellten Emulsion wegen der hohen Temperatur der Tränkungsflüssigkeit nicht angängig ist. Die ganze Tränkungsoperation erfährt dadurch eine ins Gewicht fallende Abkürzung und Verbesserung.

Kl. 22g. Nr. 152758 vom 14/1. 1903. [18/6. 1904].

Carl Roth, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung wasserabstofsender und isolierender Schutzmittel.* Steinkohlenteer als solcher, geschmolzenes Steinkohlenteerpech, Braunkohlenteerpech oder geschmolzener natürlicher Asphalt werden, ebenso wie Auflösungen dieser festen Substanzen in Steinkohlenteer oder Teerölen, in ihrer Verwendungsfähigkeit als Anstrich-, Überschmelzungs-, Isolier- oder Imprägniermittel dadurch beeinträchtigt, dafs sie nach und nach unter Einw. des W. und der Luftbestandteile spröde werden u. unter ungünstigen äufseren Bedingungen ihre Schutzwirkung in verhältnismäfsig kurzer Zeit einbüfsen, was offenbar darauf zurückzuführen ist, dafs der von jenen Schutzkörpern zurückbleibende feste Überzug eines genügend hohen Gehaltes an geschmeidigen, nicht austrocknenden, wasserabstofsenden Bindemitteln entbehrt. Um nun den oben verzeichneten Substanzen, bei deren Benutzung als Schutzkörper für Bau-, Wasserleitungs- und Verpackungsmaterialien oder als Anstrichmittel von Gebäudeteilen und Behältern von Metall, Holz, natürlichen oder künstlichen Steinen, Mörtel- oder Zementflächen, Pappe, Papier etc. eine erhöhte Haltbarkeit u. Schutzdauer zu verleihen, verleibt man ihnen, gegebenenfalls unter Erwärmen, einen so hohen Prozentsatz von *fettsaurer Tonerde* ein, bis sie mit Hilfe dieser wasserabstofsenden Substanz die gewünschte Widerstandsfähigkeit erlangt haben. Es werden dann Lgg., bezw. zu Überzügen bestimmte Schmelzmittel erhalten, die nach dem Eintrocknen, bezw. Erstarren auf den damit bekleideten Flächen oder im Inneren poröser Körper eine schlüpfrige, dem Entstehen von Haarspalten und dem allmählichen Eindringen von W. entgegenwirkende Beschaffenheit annehmen.

Kl. 24c. Nr. 151817 vom 2/11. 1902. [7/6. 1904].

Watergas Maatschappij Systeem Dr. Kramers en Aarts, Amsterdam, *Verfahren zur Erzeugung von Kohlenoxydwassergas und Wassergas in kontinuierlichem Betriebe.* Zur Erzeugung von *Kohlenoxydwassergas* (einem Wassergas von höherem Kohlenoxydgehalt, als ihn das gewöhnliche Wassergas [1 : 1] zeigt) und *Wassergas* im kontinuierlichen Betriebe wird das sich bei dem Verf. des Pat. 108158 (vergl. C. **1900**. I. 1005) ergebende Gasgemisch gemäfs Pat. 138477 (vergl. C. **1903**. I. 608) zunächst zur Fixierung der Entgasungsprodd. und zu deren Oxydation durch den überschüssigen Wasserdampf in Regeneratoren, dann zur Reduktion der Kohlensäure von oben nach unten durch ein zweites Feuer geleitet, worauf der Betrieb umgekehrt wird, sobald infolge der Wärmeabgabe des zweiten Feuers die Reduktion der Kohlensäure nachzulassen beginnt. Wie beim Verf. das Pat. 144372 (vergl. C. **1903**. II. 859) kann auch Dampf hinter dem ersten Feuer eingeführt werden.

Kl. 26a. Nr. 152142 vom 4/6. 1903. [16/6. 1904].

Tom Settle und **William Albert Padfield**, Exter (Engl.), *Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas aus Kohle in stehenden Retorten.* Die Erzeugung von Leuchtgas aus Kohle in stehenden Retorten wird dadurch besonders vorteilhaft ausgeführt, dafs die Kohle von oben her in die im Feuer stehende Retorte in kleinen Mengen

und in regelmäfsigen Zeitabschnitten, möglichst gegen die Innenwand gestreut, eingefüllt wird, um allmählich eine glühende Säule Brennstoff (Kohle-Koks) aufzuschichten, so dafs während des Verkokungsvorganges beständig oben eine Schicht Gas abgebender Kohle vorhanden ist, und das Gas aus der frischen Kohle unmittelbar heraus durch die Gasableitungsröhren abströmt, ohne durch die aufgeschichtete rotglühende Koksmassen hindurchzustreichen, wodurch sonst kohlenstoffreiche Gasteile zerstört würden.

Kl. 26a. Nr. 152232 vom 7/12. 1902. [20/6. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 103454 vom 19/1. 98.; vgl. C. **99**. II. 600, und letztes Zus.-Pat. 143566; C. **1903**. II. 536.)

Emil Felix Hermann Clauss, Meerane i. S., *Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von Wassergas.* Das Verf. des Hauptpat. wird dahin abgeändert, dafs die Einführung des kohlenstoffhaltigen Staubes oder der fl. KW-stoffe in die Zersetzungskammer unmittelbar ohne Saug- oder Druckwirkung durch das Eigengewicht von einem Zuführungstrichter her erfolgt, und die Vermischung mit dem getrennt eingeführten Wasserdampf, fein zerstäubten W. und etwa auch mit Luft erst in der Zersetzungkammer erfolgt.

Kl. 26a. Nr. 152233 vom 7/12. 1902. [20/6. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 103454 vom 19/1. 98.; vgl. vorstehend.)

Emil Felix Hermann Clauss, Meerane i. S., *Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von Wassergas.* Die Einführung des kohlenstoffhaltigen Staubes oder des fl. KW-stoffs in die Zersetzungskammer bei dem Verf. gemäfs dem Hauptpat. findet nunmehr auch anstatt durch Saugwirkung unter Druckwirkung von gespanntem Wasserdampf, Druckwasser oder Prefsluft unter vorheriger Vermischung mit einem oder mehreren der Druckmittel statt.

Kl. 26d. Nr. 151820 vom 1/11. 1902. [24/5. 1904].

Walther Feld, Hönnigen a. Rh., *Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Cyan und Ammoniak enthaltenden Gasen.* Um möglichst alles Cyan als Eisencyanverb. zu gewinnen und die B. von Rhodanverbb. zu vermeiden, wäscht man die Cyan und Ammoniak enthaltenden Gase mit Eisenverbb. enthaltenden Lsgg. von Salzen, deren Basen als Oxyde, Hydroxyde, Sulfide oder Carbonate Ammoniak aus dessen Salzen auszutreiben vermögen, wobei auf ein Atom Eisen mindestens vier Mol. eines Salzes eines einwertigen oder zwei Mol. eines Salzes eines zweiwertigen Metalles zur Verwendung kommen. Enthalten die Gase zu wenig oder gar kein Ammoniak, so wird eine ammoniakalische Salzlsg. verwendet, unter Umständen zusammen mit einem Oxyd, Hydroxyd, Sulfid oder Carbonat einer der vorbezeichneten Basen. Hiernach verläuft der Prozefs z. B. unter Verwendung von Magnesiumsalzen je nachdem gemäfs einer der folgenden beiden Gleichungen:

1. $2MgCl_2 + 4NH_3 + 6HCN + Fe(OH)_2 = Mg_2FeCy_6 + 4NH_4Cl + 2H_2O$;
2. $2MgCO_3 + 6NH_4Cl + 6HCN + Fe(OH)_2 = Mg_2FeCy_6 + 6NH_4Cl + 2CO_2 + 4H_2O$.

Kl. 29b. Nr. 152743 vom 2/7. 1903. [24/6. 1904].

Fürst Guido Henckel von Donnersmarck, Neudeck, O.-S., *Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose.* Die rohe Viskose enthält eine beträchtliche Menge von Alkalisulfiden, welche bei der bekannten Fällungsbehandlung der Viskose mit Ammoniumsalzen mit letzteren in Rk. treten und unter anderem Veranlassung zur B. von Ammoniumsulfid und Ammoniumsulfhydrat geben, infolge-

dessen die Fäden eine nachhaltige, den Spinnprozefs behindernde Klebrigkeit zeigen, was auch bei der bekannten Nachbehandlung mit Säuren nicht verschwindet. Vermeiden läfst sich nun diese unangenehme Nebenerscheinung, wenn man der Ammoniaksalzbehandlung der Viskosefäden eine Nachbehandlung mit einer zur Umsetzung der dabei gebildeten Schwefelammoniumverbb. geeigneten Metallsalzlsg. folgen läfst.

Kl. 30 h. Nr. 152596 vom 25/11. 1902. [9/6. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 150554 vom 9/7. 1902; vgl. C. **1904**. I. 1116.)

Hugo Winternitz, Halle a. S., *Verfahren zur Darstellung eines wohlschmeckenden, pulverförmigen Ricinusölpräparates.* Bei weiterer Ausbildung des Verf. des Hauptpat. hat sich herausgestellt, dafs man die Magermilch durch ihre Hauptbestandteile, Kaseïnsalze und Milchzucker ersetzen kann.

Kl. 38 h. Nr. 152006 vom 3/4. 1902. [4/6. 1904].

Carl Beaulieu-Marconnay, Charlottenburg, *Verfahren zum Imprägnieren und Feuersichermachen von Holz mittels Ammoniumsulfats und Borsäure.* Durch gleichzeitige Anwendung von *Ammoniumborat* u. kaustischem *Ammoniak* soll die bekannte Imprägnierung von Holz mit *Ammoniumsulfat* bei einer Temperatur unter 100°, zweckmäfsig bis zu 60°, vollkommen gemacht werden, während gleichzeitig die sonst vorhandene hygroskopische Eigenschaft des imprägnierten Holzes beseitigt werden soll; ohne Beigabe von kaustischem Ammoniak sollen diese Wirkungen nicht zu erreichen sein. Zur Herst. der Imprägnierflüssigkeit wird ein Gemisch von Ammoniumsulfat und Borsäure (1 : 3) in fester Form in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Kl. 39 b. Nr. 152111 vom 28/2. 1902. [31/5. 1904].

L. Lederer, Sulzbach (Oberpfalz), *Verfahren zur Herstellung hornartiger Produkte.* Bei dem Verf. des Pat. 145106 (vgl. C. **1903**. II. 1155) kann nun an Stelle von Phenolen auch *Chloralhydrat* zur Überführung der Acetylzellulose in hornartige Körper benutzt werden.

Kl. 40 a. Nr. 151964 vom 18/6. 1902. [21/5. 1904].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines zur Reduktion im elektrischen Ofen geeigneten Nickeloxyduls, sowie zur Reinigung von anderen Metalloxydhydraten.* Um ein zur Reduktion im elektrischen Ofen direkt zu verwendendes Nickeloxydul zu erhalten, wird der aus Nickelchloriden oder Nickelsulfaten durch Oxyde oder Carbonate der Alkali- oder Erdalkalimetalle gefällte Schlick von Nickeloxydulhydrat, bezw. Nickelcarbonat zunächst calciniert und hierauf in noch h. Zustande ins W. gebracht, wodurch eine gründliche und schnelle Reinigung von l. Chloriden und Sulfaten erzielt werden soll. Das Verf. läfst sich in gleicher Weise natürlich auch zur Reinigung anderer Metalloxyde, z. B. der Oxyde des Kobalts, und besonders zur Reinigung von Zinkoxydhydratschlamm anwenden. Bei dem Einbringen des calcinierten Schlicks in k. W. zerfällt derselbe nämlich aufserordentlich rasch, und die anhaftenden Chloride oder l. Sulfate etc. werden sofort aufgelöst, so dafs eine ein- bis zweimalige Nachwäsche mit W. im allgemeinen genügt, um ein praktisch reines Prod. zu erhalten.

Kl. 40 c. Nr. 151988 vom 14/10. 1902. [24/5. 1904].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen und zinkhaltigen Abfallprodukten ohne Anwendung eines Diaphragmas.* Um bei der unmittelbaren elektrolytischen

Verarbeitung von oxydischen *Zinkerzen* (*Galmeischlämmen*) und zinkhaltigen Abfallprodukten (*Flugstaub* etc.) ohne Anwendung eines Diaphragmas die Lsg. von Kadmium, Kupfer und Eisen zu verhindern, wird dem in W. aufgeschlämmten Zinkoxyd nur ein Teil der zur Lsg. alles Zinks erforderlichen S. ($^1/_4$—$^1/_2$) zugesetzt und das Gemisch in mehreren Gefäßen nacheinander in ununterbrochenem Betriebe elektrolysiert. Unter diesen Umständen wird nur das *Zink* an der Kathode gefällt, während die genannten Metalle ungelöst im Erze verbleiben, da die Herauslösung, bezw. Nachlösung des Zinks erst unter der Einw. der durch den Strom frei werdenden Schwefelsäure stattfindet.

Kl. 48a. Nr. 151336 vom 13/2. 1902. [21/5. 1904].

Emanuel Goldberg, Moskau, *Verfahren zur Herstellung von galvanischen Zink- oder zinkhaltigen Niederschlägen mittels der Elektrolyse.* Um einen reinweißen, auf der zu verzinkenden Oberfläche des Metalls, z. B. von Eisen, dauernd haftenden Zinknd. zu erhalten, wird dem Elektrolyten eine Lsg. von *Pyridin*basenverbb. zugesetzt.

Kl. 48d. Nr. 152586 vom 18/9. 1903. [3/6. 1904].

Martin Mayer, Mainz, *Verfahren zum Färben von Kupfergegenständen durch Erwärmen und darauf folgende Behandlung mit Eisenchloridlösung.* Zur Erzielung einer graubraunen Färbung werden bisher Kupfergegenstände angewärmt und dann mit Eisenchloridlsg. behandelt. Rote bis violette Farbentöne lassen sich nun erzielen, wenn das Kupfer vor dem Eintauchen in die Eisenchloridlsg. auf Kirschrotglut erhitzt und dann auf Schwarzglut abgekühlt wird. Der Überzug zeigt dann ein spiegelndes, emailartiges Aussehen, ist äußerst widerstandsfähig gegen physikalische und mechanische Einflüsse und springt nicht ab, sondern haftet fest auf dem Gegenstand.

Kl. 49f. Nr. 152241 vom 6/12. 1902. [9/6. 1904].

Christian Sörensen, Slagelse (Dänem.), *Verfahren zum Löten von beliebigen Metallen auf Aluminium oder auch von Aluminium auf Aluminium.* Das zu überziehende Aluminiumstück wird nach dem Reinigen mit Salzsäure mit Chlorkalium bedeckt und dann so lange erhitzt, bis letzteres in Schmelzen gerät, wonach dann das Aluminium mit dem Zinn bestrichen und auf bekannte Weise mit den anderen Metallen oder Aluminium verlötet wird; auch können beide zu verlötende Metallstücke, nach dem Reinigen mit Salzsäure, mit Chlorkalium und Zinn behandelt werden.

Bibliographie.

Bauer, H., Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Aliphatische Verbindungen. 2 Teile. Leipzig 1904. 12. 154 und 160 SS. Leinenband. Mark 0,80.

Blochmann, R., Luft, Wasser, Licht und Wärme. 2. Auflage. Leipzig 1903. 8. VI und 152 SS. mit zahlreichen Abbildungen.

Claassen, H., Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes. 2. Auflage. Magdeburg 1904. gr. 8. XI u. 376 SS. Leinenband. Mark 15.

Coops, G. H., Leerboek der Scheikunde. 2 deelen (I: Anorganische, II: Organische Scheikunde). Groningen 1903. 8. 102 und 88 pg. mit 50 Figuren. Jeder Teil Mark 2.

Eydman, F. H., Tabellen voor het scheikundig Onderzoek van anorganische Stoffen. 2. druk. Delft 1903. 8. 36 pg. cart. Mark 3,50.

Hammarsten, O., Lehrbuch der physiologischen Chemie. 5. Auflage. Band I. Wiesbaden 1904. gr. 8. 360 SS.

Preis des vollständigen Werkes (2 Bände) Mark 17.

Jaeger, F. M., Kristallografische en molekulaire Symetrie van plaatsings isomere Benzolderivaten. Amsterdam 1903. 8. XII und 224 pg. Mark 4.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von **G. Bodländer, W. Kerp u. G. Minunni.** Für 1895. Heft XI. Braunschweig 1904. gr. 8. SS. CXIII und 3153—3543. Mark 14.

Jahrg. 1895, jetzt vollständig, 3656 SS. Mark 114.

— Derselbe. Für 1899. Heft II. Braunschweig 1904. gr. 8. SS. 321—640. Mark 10.

Lunge, G., Technisch-chemische Analyse. Leipzig 1904. 12. 128 SS. mit 16 Figuren. Leinenband. Mark 0,80.

Milroy, J. A., and **T. H.**, Practical physiological Chemistry. London 1903. 8. 214 pg. interleaved. cloth. Mark 5,20.

Mulliken, S. P., A Method for the Identification of pure Organic Compounds by a systematic analytical Procedure based on physical Properties and chemical Reactions. (3 volumes.) Vol. I: Classified descriptions of about 2300 of the more important Compounds of Carbon with Hydrogen and with Hydrogen and Oxygen. New-York 1904. roy. 8. XII and 264 pg. with 2 colored plates and 11 figures. cloth. Mark 21,60.

Rossi, G., Introduzione alla Merceologia e Chimica analitica. Roma 1903. 8. Mark 3,50.

— Sulla composizione e sulle sostificazioni delle Sostanze alimentari. Roma 1903. 8. Mark 2,20.

Rudorf, G., Das periodische System, seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik. Vermehrte u. vollständig umgearbeitete Deutsche Ausgabe, unter Mitwirkung von **H. Riesenfeld.** Hamburg 1904. gr. 8. XV u. 370 SS. mit 11 Figuren. Mark 10.

Smith, A., Laboratory Outline of general Chemistry. 2. edition, revised. Chicago 1903. 8. 120 pg. interleaved. cloth. Mark 3,70.

Ulke, T., Die elektrolytische Raffination des Kupfers. Ins Deutsche übertragen von **V. Engelhardt.** Halle 1904. gr. 8. X und 152 SS. mit 86 Figuren. Mark 8.

Wedekind, E., Stereochemie. Leipzig 1904. 12. 107 SS. mit 34 Figuren. Leinenband. Mark 0,80.

Wender, N., Die Verwertung des Spiritus für technische Zwecke. Wien 1904. gr. 8. VIII und 174 SS. mit 82 Abbildungen. Mark 5.

Windisch, W., Das Bier auf seinem Wege vom Fafs ins Glas. Berlin 1903. 8. 64 SS. Mark 0,50.

Zipser, J., Die textilen Rohmaterialien und ihre Verarbeitung zu Gespinsten. (Materiallehre u. Technologie der Spinnerei.) 2. Auflage. (2 Teile.) Teil II: Verarbeitung der textilen Rohstoffe zu Gespinsten. 1. Hälfte: Verarbeitung der pflanzlichen Rohstoffe. Wien 1904. gr. 8. XV und 166 SS. mit 144 Abbildungen. Mark 3,50.

Teil I: Die textilen Rohmaterialien. 1900. 96 SS. mit Abbildungen. Mark 1,50.

Schlufs der Redaktion: den 11. Juli 1904.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 18. Juli 1904.

12o. E. 9295. **Acylierte Benzylaminderivate**, Verfahren zur Darstellung —. Dr. Alfred Einhorn, München. 24/6. 1903.

21b. H. 31757. **Thermoelement**, Verfahren zum Vereinigen der beiden Komponenten eines aus einem schwerschmelzbaren Metall oder Metallegierung und einer Antimonlegierung bestehenden —. Albrecht Heil, Frankfurt a. M. 17/11. 1903.

22a. B. 35826. **o-Oxyazofarbstoffe**, Verfahren zur zur Darstellung nachchromierbarer —. Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. 27/11. 1903.

22a. F. 18343. **Azofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines — für Farblackbereitung. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 31/1. 1903.

23c. G. 19428. **Rostschutzmittel** für mit Nitropulver beschossene Gewehrläufe. Georg Greiss, München. 20/1. 1904.

32a. R. 38916. **Glas**, Verfahren nebst Ofen zum Erschmelzen von — durch elektrische Widerstandserhitzung. Franz Heinrich Becker, Oberkassel b. Düsseldorf. 16/3. 1903.

Klasse:

21. Juli 1904.

12k. G. 19015. **Blausäure**, Verfahren zur Herstellung von — bzw. Cyaniden aus Ferrocyaniden. Grossmann's Cyanide Patents Syndicate, Limited, Harpurhey-Manchester. 15/10. 1903.

12p. K. 26375. **Halogenwasserstoffsaure Peptonsalze**, Verfahren zur Darstellung —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 28/11. 1903.

22a. C. 11586. **Chromierbare Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — mit Hilfe der Acetyldiamidophenolsulfosäure; Zusatz z. Pat. 149106. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 23/3. 1903.

39b. G. 18602. **Plastische Masse**, Verfahren zur Herstellung einer —. Army Gelpel, Plauen i. Vgtl. 10/7. 1903.

53e. D. 12982. **Milch**, Verfahren zur Reinigung von —. Marie Daseking, geb. Hefke und Hermann Paradies, Hannover. 5/11. 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

Soeben erschien in Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft«:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in 8° mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gebiete der

reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. **W. Staedel.**

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden, soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige
richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstr. 11.

In unserem Verlage ist erschienen:

A. Marcuse,

Die atmosphärische Luft.

Eine allgemeine Darstellung ihres Wesens, ihrer Eigenschaften und ihrer Bedeutung.
77 Seiten. gr. 8. 1896.
Preis 2 Mark.

J. Plateau,

Statique expérimentale et théorique des Liquides

soumis aux seules forces moléculaires.
2 volumes.
(450 et 494 pgs.), gr. in -8, avec figures. 1873.
Ermässigter Preis 8 M. (statt 15 frcs.).

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

R. Friedländer & Sohn in Berlin.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.
Preis 4 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Soeben erschien und wurde uns zur Verbreitung übergeben:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. Casimir Wurster.

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Von hoher Wichtigkeit für jeden bei der Papierfabrikation Interessierten.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
— dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—
Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 General-registern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—
Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—
Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 80.—
— Illustr. Lexikon d. Verfälschungen. 2 Bde. Hfz. (35 ℳ.) ℳ 25.—
Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständig. Expl. Selten. ℳ 110.—
Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—
Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 115.—
— dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 128.—
Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—
Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881 (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 50.—
— Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—7. 1887—1901. Hfzbde. (298 ℳ.) ℳ 210.—
Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.—
— Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin,** NW., Karlstr. 11.

Hierbei ein Prospekt der Verlagsfirma **Fr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig** betreffend: „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie".

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 5. Chemisches 1904. Bd. II.
S. 385—488.
Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hinrichsen (F. W.), Valenzfrage 385.
Meyerhoffer (W.), Stereochem. Notizen 385.
Borodowski (W.) u. Bogojawlenski (A.), Gleichgewichtskurven im System: p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol 386.
Baur (E.), Systeme aus Kieselsäure und Flußsäure 386.
Kablukow (J.), Solomonow (A.) u. Galine (A.), Druck und Zus. der Dämpfe von Lgg. in wss. Äthylalkohol 386.
Berkeley, Earl of, Gesättigte Lsgg. 386.
Berkeley, Earl of und Hartley (E. G. J.), Direkte Messung hoher osmotischer Drucke 387.
Neisser (M.) und Friedemann (U.), Ausflockungserscheinungen. Beziehungen zur Bakterienagglutination 387.
Abel (E.), Theoretische Elektrochemie 389.
Nordmann (Ch.), Fortlaufende Aufzeichnung der Ionisation von Gasen und der Radioaktivität mittels Methoden, die auf Spannungsverlust beruhen 389.
Bloch (E.), Kürzlich dargestellte Gase 389.
Fortin (Ch.), Elektrostatische Ablenkung der magnetokathodischen Strahlen 389.
Mac Clelland (J. A.), Durchdringende Radiumstrahlen 389.
Tommasina (Th.), Pyroradioaktivität 390.
Rutherford (E.), Aufeinanderfolge von Umwandlungen in radioaktiven Körpern 390.
Berthelot, Emanationen u. Strahlungen 391.
Blondlot (R.), Die Eigenschaft verschiedener Substanzen, eine wägbare Emission zu geben 391.
Bose (E.), Kinetische Theorie und Radioaktivität 391.
Müller (F.), Radioaktive Substanz im „Fango" 392.
Becquerel (J.), Wirkung des Magnetfeldes auf die n- und n_1-Strahlen 392.
Rothé (E.), Vers. einer photographischen Methode, um die Wirkung der n-Strahlen auf die Phosphoreszenz zu studieren 392.
v. Jüptner (H.), Freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Rkk. 392. — Bedeutung des Koeffizienten B im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie 393.

Anorganische Chemie.

Erdmann (E.) und Bedford (F.), Löslichkeit des Stickstoffs in fl. Sauerstoff 393.

Meyer (J.), Wirkung der Quellen von n-Strahlen auf reines W. 393.
Lorenz (H.), Spez. Wärme des überhitzten Wasserdampfes 393.
Harpf (A.), Autoxydation des S. 394.
Frank (A. R.), Darst. des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen (unterschwefligen) Säure durch Elektrolyse 394.
Gutbier (A.) u. Wagenknecht (W.), Einw. von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd. Darst. der Tellursäure 394.
Gutbier (A.) und Resenscheck (F.), Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse. Kolloidales Tellur 394.
Gooch (F. A.) und Mc Clenahan (F. M.), Verhalten von Chloridhydraten beim Erhitzen in Chlorwasserstoff 394.
Murmann (E.), Zers. der Salzsäure 394.
Burgess (Ch. H.) und Chapman (D. L.), Photochemisch aktives Chlor 395.
Köthner (P.) u. Aeuer (E.), Atomgewicht des Jods 395.
Fabry (Ch.), Spektrum des Fluorcalciums im elektrischen Lichtbogen 396.
Guye (Ph. A.) und Bogdan (St.), Atomgewicht des Stickstoffs; Gewichtsanalyse des Stickoxyduls 396.
Jaquerod (A.) u. Bogdan (St.), Best. des Atomgewichts des Stickstoffs durch volumetrische Analyse des Stickoxyduls 396.
Ssaposchnikow (A.), Eigenschaften der Gemische aus HNO_3 u. H_2SO_4 396.
Francesconi (L.) u. Sciacca (N.), Rk. zwischen Stickstoffdioxyd und Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen 397.
Schaller (E.), Rauchende Salpetersäure 397.
Groschuff (E.), Saure Nitrate 397.
MacIntosh u. Steele (B. D.), Verflüssigte H-Verbb. des Phosphors, des Schwefels und der Halogene als leitende Lösungsmittel 398.
Archibald (E. H.) und MacIntosh (D.), Verflüssigte Wasserstoffverbb. des Phosphors, des Schwefels und der Halogene 399.
Grünhut (L.), Verhalten des Borax zur Kohlensäure 399.
Guertler (W.), Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluſs 399.
Moissan (H.) und Siemens (F.), Löslichkeit des Siliciums im Silber und eine kristallisierte, in Flussäure lösliche Modifikation von Silicium 401.
Richardson (O. W.), Nicol (J.) und Parnell (T.), Diffusion des Wasserstoffs durch heiſses Platin 401.
Fischer (H. W.), Metallhydroxyde 401.
Adolph (G.), Elektrolyse wss. Lsgg. der Alkalichloride mittels des Glockenverf. 402.
Gernez (D.), Gelbe und rote Varietät des Thallojodids und die Best. des normalen gegenseitigen Umwandlungspunktes 402.
Thomas (U.), Thallonitrat und -nitrit 403.
Rohland (P.), Reaktionsfähigkeit des Calciumsulfats in kolloidalen Stadien 403.
Grünauer (S.), Darst. von reinem geschmolzenen Zinkchlorid und seine Elektrolyse 403.
Le Rossignol (C.) und Gimingham (C. T.), Geschwindigkeit der Abnahme der Thoriumemanation 405.
Mac Coy (H. N.), Entstehen des Radiums 405.
Thiel (A.), Indium 406.
Cox (A. J.), Basische Quecksilbersalze 407.
Hausmann (J.), Niederschlagsb. in Gallerten 408.
Murmann (E.), Löslichkeit v. C-Oxyd, -oxydhydrat und -carbonat in NH_3 410.
Hauser (O.) und Vanino (L.), Wismuttetroxyd 410.
Biron (E.), Chlorostannate $Me_2^{I}SnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$ 410.
Tammann (G.), Einfluſs des Druckes auf den F. des Zinns und des Wismuts 411.
Klason (P.), Kaliumplatinchlorür 411.
Laws (S. C.), Magnetische Susceptibilität der Legierungen von Wismut und Zinn 411.
Pécheux (H.), Al-Bi-Mg-Legierungen 411. — Al-Mg-Sb-Legierungen 412.

Organische Chemie.

Bruni (G.), Konfiguration der Maleïn- und Fumarsäurestereoisomeren und der entsprechenden Acetylenverbb. 412.
Wade (J.) und Finnemore (H.), Einfluſs von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf den Kp. des Chloroforms 413.
Peratoner (A.) und Spallino (R.), Sog. Jodacetylen 413.
Denigès (G.), B. von Dimethylisopropylcarbinol bei Hydrierung des Acetons 413.
Kreis (H.) und Hafner (A.), Natürlich vorkommende und synthetisch dargestellt gemischte Fettsäureglyceride 413.
Scott (A.), Alkylderivv. des Schwefels, Selens und Tellurs 414.
Sudborough (J. J.) und Hibbert (H.), Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Amine 415.
Auger (V.), Methylarsenik 415.
Hantzsch (A.), Kakodylsäure 416.
Descudé (M.), Neue Klasse von Äthern 416.
Marshall (A.), Darst. und Reinigung von Aceton 416.
Baly (E. Ch. C.) und Desch (C. H.), Ultraviolette Absorptionsspektra von Acetylaceton und Acetessigester 417.
Biltz (W.) und Clinch (J. A.), Acetylacetonate 418.
Kolshorn (E.), Aminoketone 418.
Scott (A.), Zers. von Oxalaten durch Hitze 420.
Sudborough (J. J.), Hibbert (H.) und Beard (St. H.), Additionsprodd. von wasserfreiem Magnesiumbromid mit organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbb. 421.
Müller (W. J.) und Suckert (F.), Prodd. der Zers. der Brombernsteinsäure und ihrer Salze in wss. Lsg. 421.
Patterson (Th. St.), Beziehung zwischen Lösungsvolumen und Drehung der Dialkyl- und Kaliumalkyltartrate in wss. Lsg. 422.
Simon (L. J.), Prod. einer spontanen Veränderung des Oxalessigesters 422.

Giemsa (G.), F. des Glucuronsäuresemicarbazons 422.
Marie (C.), Gemischte phosphorhaltige SS., welche sich von der hypophosphorigen S. ableiten 422.
Fischer (E.) u. Schlotterbeck (F.), Verwandlung der Sorbinsäure in Aminosäuren 423.
Fischer (E.) und Leuchs (H.), Synthese von Polypeptiden 424.
Armstrong (E. F.) u. Arup (P. S.), Stereoisomere Glucosen und die Hydrolyse von Glucosidacetaten 427.
Philoche (Ch.), Wirkung der Maltase. Konstanz des Ferments. Einfluſs der Reaktionsprodd. 428.
Fawsitt (Ch. E.), Physik.-chemische Unterss. in der Amidgruppe 428.
Berthelot, Cyanwasserstoff: Löslichkeit und Polymerisation 428; seine Rk. hinsichtlich des Kaliumcyanids 428.
Hamonet (J.), Diamylin des Pentandiols, $C_5H_{11}O(CH_3)_4OC_5H_{11}$; Dibrompentan-1,5 u. Dijodpentan-1,5 429.
Goldschmidt (H.) u. Ingebrechtsen (K.), Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre 429.
Hansen (F. C. C.), Gefrierpunkt des Nitrobenzols 430.
Hartley (W. N.), Absorptionsspektrum des p-Nitrosodimethylanilins 430.
Fries (K.), Einw. von Br auf die halogenwasserstoffsauren Salze der aromat. Amine 431.
Bertels (K.), Nitroso-m-phenylendiamin 433.
Dreyer (F.), Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen 434.
Chattaway (F. D.), Stickstoffchloride, welche zwei am Stickstoff haftende Halogenatome enthalten 435. — Sulfophenylchloramide und Sulfotolylchloramide 435.
Murmann (E.), m-Trinitrokresol 436.
Delange (R.), Zwei Homologe des Brenzkatechins 436.
Longuinine (W.), Thermische Unters. des Salicylaldehyds 436.
v. Pechmann (H.), Bauer (W.) u. Obermiller (J.), Synthese von Benzolabkömmlingen aus Glutakonsäureester 436.
Perkin (A. G.), Cyanomaklurin 438. — Katechine 439.
Lutz (O.), Optisch isomere Benzylmalamidsäuren 439.
Sudborough (J. J.), Einfluſs von Radiumstrahlungen auf labile Stereoisomere 439.
Crossley (A. W.), $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol 440.
Tilden (W. A.) u. Leach (F. P.), Limonennitrosocyanide 440.
Bouveault (L.) und Gourmand, Totalsynthese des Rhodinols 440.
Haller (A.) u. March (F.), Einfluſs, welchen die Verb. mit ungesättigten Radikalen auf das Drehungsvermögen gewisser Moleküle ausübt. Allyläther des Borneols, Menthols, β-Methylcyklohexanols und Linalools 441.
Semmler (F. W.), α-Anhydropulegonhydroxylamin 441. — Fl. Alkaloide 442.
Vorländer (D.), Bistriphenylmethyl und Hexaphenyläthan 443.
v. Braun (J.) u. Kayser (E.), Derivv. des p-Diaminodiphenylmethans 443.
Schmidlin (J.), Ammoniakalische Additionsverbb. der Rosaniline 444.
Kohler (E. P.), Rkk. ungesättigter Aldehyde und ungesättigter Ketone mit organ. Mg-Verbb. 444.
Jacquerod (A.) und Wassmer (E.), Kpp. des Naphtalins, des Diphenyls und des Benzophenons unter verschied. Druck 447.
Morgan (G. Th.), Mickleth wait (F. M. G.) und Winfield (H. B.), Substitutionsprodd. des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins. 4-Bromtetrahydro-α-naphtylamin u. ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure 447.
Fortner (M.), 2-Benzoylfluoren und Reten 449.
Kobert (R.), Saponinsubstanzen 450.
Perkin (A. G.), Farbstoff der Blüten von Butea frondosa 451.
Mörner (K. A. H.), β-Hämin 452.
Mazzara (G.) und Borgo (A.), Trichlorpyrrol 452.
Mazzara (G.), Methylbromtrichlorpyrrol und Chlorbrommaleïnmethylimid 452.
Perkin (A. G.), Bestandteil des Javaindigos 453.
Bloxam (W. P.), Chemie des Indigos 453.
Collie (J. N.), Einw. von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und die Konstitution von Pyronverbb. 453.
Schroeder (J.), Chemisches und physikal.-chemisches Verh. des Pyridins und von Metallsalzen zu und in Pyridin 454.
Murmann (E.), K- u. Na-Salz der β-Pyridinsulfosäure 454. — α-Phenylchinolin 454.
Willstätter (R.) u. Marx (W.), Lupinidin und Sparteïn 454.
Dobbie (J. J.) u. Tinkler (Ch. K.), Konstitution des Hydrastinins 455.
Keller (O.), Damascenin 456.
Manuelli (C.) u. Silvestri (G.), Kondensation des o-Phenylendiamins mit Phtalonsäure 457.
Bresler (H. W.), Best. der Nukleïnbasen im Safte von Beta vulgaris 458.
Kossel (A.), Eiweiſschemie 458.

Physiologische Chemie.

Charabot (E.) und Hébert (A.), Vegetabilische Acidität 458.
Aparin (J.), Fett der Erdbeere 459.
Bourquelot (E.) und Marchadier (L.), Rk. durch ein indirekt oxydierendes Enzym (Anaeroxydase) 459.
Abelous (J. E.), Existenz einer oxydierend-reduzierend wirkenden Diastase bei den Pflanzen 459.
Petit (P.), Einw. der Wärme und Acidität auf gelöste Amylase 460.
Peckolt (Th.), Heil- und Nutzpflanzen Braziliens 460.
Becquerel (P.), Vollständige Extraktion von

W. und Gas aus den im Zustand des gehemmten Lebens befindlichen Samen 461.
André (G.), Veränderung der Mineralsubstanzen während des Reifeprozesses der Samen 461.
Ternetz (Ch.), Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch einen torfbewohnenden Pilz 461.
Gley (E.), Blut der Haie. Toxische Wirkung des Serums von Zitterrochen 462.
Girard-Mangin und Henri (V.), Agglutination der roten Blutkörperchen durch kolloidales Ferrihydrat, Natriumchlorid und verschiedene Sera 462.
Langstein (L.), Kohlehydrate des Serumglobulins 462.
Landsberg (G.), Alkoholgehalt tierischer Organe 462.
Zdarek (E.), Eier von Acanthis vulgaris, Risso 462.
Labbé (H.) und Morchoisne, B. und Ausscheidung von Harnstoff bei der menschlichen Ernährung 462.
Mosso (A.), Bei der barometrischen Depression nimmt die Empfindlichkeit für Kohlensäureanhydrid ab. Tierverss. 463.
Tissot (J.), Das Atmen in einer Luft, dessen Sauerstoffgehalt beträchtlich erniedrigt ist 463. — Die intraorgane Verbrennung ist unabhängig von der im arteriellen Blute enthaltenen Sauerstoffmenge 463.
Porcher (Ch.), Injektionen von Phloridzin bei der Milchkuh 464.
Phisalix (C.), Ursachen der natürlichen Immunität der Vipern und der Nattern 464.
Bouchard (Ch.), Curie (P.) und Balthazard (V.), Physiologische Wirkungen der Radiumstrahlen 464.
Salomonsen (C. J.) u. Dreyer (G.), Physiologische Wirkungen des Radiums 464.
Kržižan (R.) und Plahl (W.), Vergiftung mit As-haltigem Brot 464.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Mazé (P.), Zymase und alkohol. Gärung 465.
Garrigou (F.), Schwefelcalcium gegen die Flachsseide und andere dem Ackerbau schädliche Parasiten 465.
Bokorny (Th.), Wirkung der Vanadinsäure auf Mikroorganismen 465.
Van Iterson jun. (G.), Anhäufungsverss. mit denitrifizierenden Bakterien 465.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Riche, Gebrauch von Aluminiumblättern zum Einwickeln von Nahrungsmitteln 466.
Winterstein (E.), Bestandteile des Emmenthaler Käses 466.
v. Röszényi (I.), Kalkeier 467.
Schüle, Sterilisol 467.
Hanuš (J.), Zimt 467.

Medizinische Chemie.

Patein (G.) und Michel (Ch.), Sog. Bence-Jones-Albumosurie 467.
Bierry (H.) und Mayer (A.), Wirkung des mittels intraperitonealer Injektionen von Nukleoproteïden der Leber hepatotoxisch gemachten Blutes 467.
Waldvogel, Autolyse und fettige Degeneration 468.
Simon (Ch. E.) und Campbell (D. G.), Fütterungsverss. mit Cholalsäure bei Cystinurie 468.
Erben (F.), Proteolytisches Ferment im Blute bei Leukämie 468.

Mineralogische und geologische Chemie.

di Franco (S.), Gmelinit 468.
Toborffy (Z.), Kupferkies von Pulacayo 468.
Richards (R. W.), Ausbildungsform des Chalcopyrits 469.
Sterrett (D. B.), Turmalin 469.
Van't Hoff (J. H.), Geiger u. Lichtenstein, Kaliumpentacalciumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverb. 469.
Guédras, Bariumsulfat der Lozère 469.
Van't Hoff (J. H.) und Voerman (G. L.), Identität von Mamanit und Polyhalit 469.
Baskerville (Ch.) u. Kunz (G. F.), Kunzit und seine Eigentümlichkeiten 470.
Davis (R. O. E.), Kunzitanalyse 470.
Kraus (E. H.), Cölestin 470.
Mauritz (B.), Pyrit von Porkura 470.
Hall (A. L.), Neue Diamantlagerstätten Transvaals 470.
Kuntz (J.), Kupfererzvorkommen in Südwestafrika 470.
Lotti (B.), Kieselgur und Farberden in dem trachytischen Gebiet vom Monte Amiata 471.
Coste (E.), Vulkanischer Ursprung des Erdöls 471.
Delkeskamp (R.), Bedeutung der Geologie für die Balneologie 471.
Klein (C.), Meteoriten 471.

Analytische Chemie.

Scholvien (K.), Maischbad mit mechanischer Rührvorrichtung 471.
Nowicki (R.), Laboratoriumsapp. 472.
v. Konek (F.), Quantitative P- und N-Best. in organischen Körpern mittels Natriumperoxyd 472. — „Natriumperoxydbaryt"-Methode zur Best. des C-Gehaltes organ. schwer verbrennlicher und explosiver Verbb. 473.
Sand (H.), Elektrolyse mit stark bewegten Elektrolyten 473.
Kühling (O.), Kaliumtetroxalat als Titersubstanz 474.
Dupré (F.), Titerstellung von Chamäleonlsgg. durch Elektrolyse nach Treadwell und Jodometrie nach Volhard 474.
Lunge (G.), Anwendung von Chlorwasserstoff als Urmaß für Titrimetrie 474.
Esch (W.) und Balla (F.), Best. des freien Schwefels in Goldschwefel für die Gummifabrikation 474.
Lunge (G.) und Reinhardt (K.), Best. der H_2SO_4 in Ggw. von Eisen 475.

Hulett (G. A.) u. Duschak (L. H.), Chlor in dem mittels Chlorbarium niedergeschlagenen Bariumsulfat 475.
Pozzi (Z.), Indirekte Best. des Arsens 476.
Morgan (G. Th.), Abscheidung von Arsen durch Dest. im Chlorwasserstoffstrom 476.
Moissan (H.) u. O'Farrelley, Dest. eines Gemisches zweier Metalle 477.
Duparc (L.) und Leuba (A.), Quantitative Unters. des Chromits 477.
Cantoni (H.), Unters. des Ferrosiliciums 477.
Hollard (A.), Jodometrische Best. des Eisens in Oxydform 478.
Utz, Versinnte Geschirre 478.
Maxson (R. N.), Fehlergrenze bei der volumetrischen Best. kleiner Goldmengen 478.
Erdmann (H.) und Makowka (O.), Best. des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Acetylen 478.
Pollacci (E.), Nachw. der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel 478.
Perkin (A. G.), Best. von Acetylgruppen 478.
Nicloux (M.), Best. des A. nach der Nicloux'schen Methode in sehr verdünnten Lsgg. 479.
Witzeck (R.), Blaubest. in Rohcyan nach W. Feld 479.
Brownsdon (H. W.), Best. von Knallquecksilber 479.
Steinmann (A.), Indirekte Best. des Fettes in Milch 479.
Fahrion (W.), Fettanalyse und Fettchemie 480.
Schmatolla (O.), Best. des freien Alkalis in Seifen. Spaltung der Seifen 480.
Mathieu (L.), Best. der Aldehyde in Getränken 480.
Rosin (H.), Rk. im Harn bei der Behandlung mit Resorcin 480.
Renault, Nachw. von Eiweiß in sauren Harnen nach Alkalisierung 481.
Archetti (A.), Ermittlung des Phenokolls in Vergiftungsfällen 481.
Wislicenus (H.), Gerbstoffbest. ohne Hautpulver 481.

Technische Chemie.

Meyer (G.), Industrie d. chemischen, pharmazeutischen und dergl. Präparate 482.
Morse (W. F.), Nutzbarmachung und Beseitigung städtischer Abgänge 482.
Goldsmith (E.), Schwefelwasserstoff, seine Verwendung und Gefährlichkeit 482.
Inglis (J. K. H.), Verlust an Stickstoff im Kammerprozeß 483.
Heller (O.), Seifenindustrie 483.
Bolis (A.), Verwendung der Melasse als Futtermittel 483.
Gnehm (R.) und Kaufler (F.), Immedialreinblau 483.
Demeler (H.), Photographische Druckverff., z. B. Gummi- u. Pigmentdruck, Ozotypie, Kallitypie, Katatypie etc. 484.
Hinrichs (G. D.), Fossile Kohlen 484.
Constam (E. J.) u. Rougeot (R.), Ermittlung des Gehalts an Bindemittel bei Steinkohlenbriketts 484.
Kissling (R.), Erdölindustrie 485.
Dupré (L. W.), Explosivtechnik 485.
Odernheimer (E.), Reinigung mißfarbiger Perlen 485.

Patente.

Pafsburg (E.), Abscheiden der leicht flüchtigen Prodd. aus Spiritus oder vergorener Maische 485*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. von Indigohydrosulfitküpen 486*.
Pauling (H.), Verf. und App. zum Behandeln von Gasen, Gasgemischen, Dämpfen u. s. w. mittels des elektrischen Funkens 486*.
Baumann (F.), Darst. einer der Frauenmilch ähnlichen Säuglingsnahrung aus Kuhmilch 486*.
Bauer & Co., Darst. von Kasein und anderen Eiweißpräparaten 486*. 487*.
Pataky (C.), Verf. flüssige und pastenförmige Stoffe, insbesondere Nahrungsmittel in eine poröse und trockene, dabei aber eine schnelle Lsg. gestattende Dauerform zu bringen 487*.
Kieser (K.), Sensibilisierung photographischer Emulsionen mit Farbstoffen 487*.
Eldred (B.), Darst. von trockenem, gelöschtem Kalk 487*.
v. Forell (C.), Darst. von Schlackenzement 487*.
v. Niessen (Gebr.), Reinigung von Zuckerfabrikabwässern durch Gärung 487*.
Schwerin (B.), Extraktion von Zucker mittels Elektrizität 488*.
Bibliographie 488.

Namenregister.

Abel, E. 389.
Abelous, J. E. 459.
Adolph, G. 402.
Aeuer, E. 395.
André, G. 461.
Aparin, J. 459.
Archetti, A. 481.
Archibald, E. H. 399.
Armstrong, E. F. 427.
Arup, P. S. 427.
Auger, V. 415.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 486.
Balla, F. 474.
Balthazard, V. 464.
Baly, E. Ch. C. 417.
Baskerville, Ch. 470.
Bauer & Co. 486. 487.
Bauer, W. 436.
Baumann, F. 486.
Baur, E. 386.
Beard, St. H. 421.
Bedford, F. 393.
Berkeley, Earl of 386. 387.
Bertels, K. 433.
Becquerel, J. 392.
Becquerel, P. 461.
Berthelot 391. 428.
Bierry, H. 467.
Biltz, W. 418.
Biron, E. 410.
Bloch, E. 389.
Blondlot, R. 391.
Bloxam, W. P. 453.
Bogdan, St. 396.
Bogojawlenski, A. 386.
Bokorny, Th. 465.
Bolis, A. 483.
Borgo, A. 452.
Borodowski, W. 386.
Bose, Emil 391.
Bouchard, Ch. 464.
Bourquelot, E. 459.
Bouveault, L. 440.
Braun, J. v. 443.
Bresler, H. W. 458.
Brownsdon, H. W. 479.
Bruni, G. 412.
Burgess, Ch. H. 395.
Campbell, D. G. 468.
Cantoni, H. 477.

Chapman, D. L. 395.
Charabot, E. 458.
Chattaway, F. D. 435.
Clinch, J. A. 418.
Collie, J. N. 453.
Constam, E. J. 484.
Coste, E. 471.
Cox, A. J. 407.
Crossley, A. W. 440.
Curie, P. 464.
Davis, R. O. E. 470.
Delange, R. 436.
Delkeskamp, R. 471.
Demeler, K. 484.
Denigès, G. 413.
Desch, C. H. 417.
Descudé, M. 416.
Dobbie, J. J. 455.
Dreyer, F. 434.
Dreyer, G. 464.
Duparc, L. 477.
Dupré, F. 474.
Dupré, L. W. 485.
Duschak, L. H. 475.
Eldred, B. 487.
Erben, F. 468.
Erdmann, E. 393.
Erdmann, H. 478.
Esch, W. 474.
Fabry, Ch. 396.
Fahrion, W. 480.
Fawsitt, Ch. E. 428.
Finnemore, H. 413.
Fischer, E. 423. 424.
Fischer, H. W. 401.
Forell, C. v. 487.
Fortin, Ch. 389.
Fortner, M. 449.
Francesconi, L. 397.
Franco, S. di 468.
Frank, A. R. 394.
Friedemann, U. 387.
Fries, K. 431.
Galine, A. 386.
Garrigou, F. 465.
Geiger 469.
Gernez, D. 402.
Giemsa, G. 422.
Gimingham, C. T. 405.
Girard-Mangin 462.
Gley, E. 462.
Gnehm, R. 483.
Goldschmidt, H. 429.
Goldsmith, E. 482.
Gooch, F. A. 394.
Gourmand 440.
Groschuff, E. 397.
Grünauer, S. 403.
Grünhut, L. 399.
Guédras 469.
Guertler, W. 399.
Gutbier, A. 394.
Guye, Ph. A. 396.
Hafner, A. 413.
Hall, A. L. 470.
Haller, A. 441.
Hamonet, J. 429.
Hansen, F. C. C. 430.
Hantzsch, A. 416.
Hanuš, J. 467.
Harpf, A. 394.
Hartley, E. G. J. 387.
Hartley, W. N. 430.
Hauser, O. 410.
Hausmann, J. 408.
Hébert, A. 458.
Heller, O. 483.
Henri, V. 462.
Hibbert, H. 415. 421.
Hinrichs, G. D. 484.
Hinrichsen, F. W. 385.
Hollard, A. 478.
Hulett, G. A. 475.
Ingebrechtsen, K. 429.
Inglis, J. K. H. 483.
Jacquerod, A. 396. 447.
Jüptner, H. v. 392. 393.
Kablukow, J. 386.
Kaufler, F. 483.
Kayser, E. 443.
Keller, O. 456.
Kieser, K. 487.
Kissling, R. 485.
Klason, P. 411.
Klein, C. 471.
Kobert, R. 450.
Köthner, P. 395.
Kohler, E. P. 444.
Kolshorn, E. 418.
Konek, F. v. 472. 473.
Kossel, A. 458.
Kraus, E. H. 470.
Kreis, H. 413.
Kržižan, R. 464.
Kühling, O. 474.
Kuntz, J. 470.
Kunz, G. F. 470.
Labbé, H. 462.
Landsberg, G. 462.
Langstein, L. 462.
Laws, S. C. 411.
Leach, F. P. 440.
Leuba, A. 477.
Lichtenstein 469.
Lorenz, H. 393.
Lotti, B. 471.
Louguinine, W. 436.
Lunge, G. 474. 475.
Lutz, O. 439.
Mac Clelland, J. A. 389.
Mac Clenahan, F. M. 394.
Mac Coy, H. N. 405.
Mac Intosh 398. 399.
Makowka, O. 478.
Manuelli, C. 457.
March, F. 441.
Marchadier, L. 459.
Marie, C. 422.
Marshall, A. 416.
Marx, W. 454.
Mathieu, L. 480.
Mauritz, B. 470.
Mayer, A. 467.
Maxson, R. N. 478.
Mazé, P. 465.
Mazzara, G. 452.
Meyer, G. 482.
Meyer, J. 393.
Meyerhoffer, W. 385.
Michel, Ch. 467.
Micklethwait, F. M. G. 447.
Mörner, K. A. H. 452.
Moissan, H. 401. 477.
Morchoisne 462.
Morgan, G. Th. 447. 476.
Morse, W. F. 482.
Mosso, A. 463.
Müller, F. 392.
Müller, W. J. 421.
Murmann, E. 394. 410. 436. 454.
Neisser, M. 387.
Niessen, Gebr. v. 487.
Nicloux, M. 479.
Nicol, J. 401.
Nordmann, Ch. 389.
Nowicki, R. 472.
Obermiller, J. 436.
Odernheimer, E. 485.
O'Farrelley 477.
Parnell, T. 401.
Pafsburg, E. 485.
Pataky, C. 487.
Patein, G. 467.
Patterson, Th. St. 421.
Pauling, H. 486.
Pécheux, H. 411. 412.
Pechmann, H. von 436.
Peckolt, Th. 460.
Peratoner, A. 413.
Perkin, A. G. 438. 439. 451. 452. 453. 478.
Petit, P. 460.
Philoche, Ch. 428.
Phisalix, C. 464.
Plahl, W. 464.
Pollacci, E. 478.
Porcher, Ch. 464.
Pozzi, Z. 476.
Reinhardt, K. 475.
Renault 481.
Resenscheck, F. 394.
Richards, R. W. 469.
Richardson, O. W. 401.
Riche 466.
Röszényi, I. v. 467.
Rohland, P. 403.
Rosin, H. 480.
Rossignol, C. Le 405.
Rothé, E. 392.
Rougeot, R. 484.
Rutherford, E. 390.
Salomonsen, C. J. 464.
Sand, H. 473.
Schaller, E. 397.
Schlotterbeck, F. 423.
Schmatolla, O. 480.
Schmidlin, J. 444.
Scholvien, K. 471.
Schroeder, J. 454.
Schüle 467.
Schwerin, B. 488.
Sciacca, N. 397.
Scott, A. 414. 420.
Siemens, F. 401.
Silvestri, G. 457.
Simon, Ch. E. 468.
Simon, L. J. 422.
Semmler, F. W. 441. 442.
Solomonow, A. 386.
Steele, B. D. 398.
Steinmann, A. 479.
Sterrett, D. B. 469.
Spallino, R. 413.
Ssaposchnikow, A. 396.
Suckert, F. 421.
Sudborough, J. J. 415. 421. 439.
Tammann, G. 411.
Ternetz, Ch. 461.
Thiel, A. 406.
Thomas, U. 403.
Tinkler, Ch. K. 455.
Tilden, W. A. 440.
Tissot, J. 463.
Toborffy, Z. 468.
Tommasina, Th. 390.
Traube, J. 409.
Utz 478.
Vanino, L. 410.
Van Iterson jun., G. 465.
Van't Hoff, J. H. 469.
Voerman, G. L. 469.
Vorländer, D. 443.
Wade, J. 413.
Wagenknecht, W. 394.
Waldvogel 468.
Wassmer, E. 447.
Willstätter, R. 454.
Winfield, H. B. 447.
Winterstein, E. 466.
Wislicenus, H. 481.
Witzeck, R. 479.
Zdarek, E. 462.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 5. 3. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Willy Hinrichsen, *Zur Valensfrage.* Die Bemerkungen von PFANNSTIEL, AMBERG und WESIN veranlassen den Vf., auf seine Monographie: „Über den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre" (AHRENS, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge **7**, Heft 7—8), hinzuweisen. Die ganze Streitfrage ist darauf zurückzuführen, daſs man mit dem Worte Wertigkeit oder Valenz zwei verschiedene Dinge bezeichnet, das maximale Sättigungsvermögen eines Elements und den in einer Verb. gerade erreichten Substitutionswert des betreffenden Grundstoffs. Die Verdopplung der Formeln nach dem Vorschlage von PFANNSTIEL wäre teils überflüssig, teils falsch. (Chem.-Ztg. **28**. 567—68. 15/6.) WOY.

W. Meyerhoffer, *Stereochemische Notizen.* Salze mit 2 aktiven asymmetrischen Kohlenstoffatomen wie das d-weinsaure d-Cinchonin und l-weinsaure d-Cinchonin bezeichnet Vf. als *„biaktiv"*. Diese sind in allen physikalischen Eigenschaften verschieden. Manchmal können sie zu partiell-racemischem Doppelsalz zusammentreten. Engt man eine äquimolekulare Lsg. der beiden biaktiven Salze ein, so scheidet sich als erste Kristallisation ein biaktives Salz, etwa das d-weinsaure d-Cinchonin, aus. Die Spaltung ist nicht gelungen, wenn das traubensaure d-Cinchonin auskristallisiert. Da hier zwei verschiedene Salze zu einem Doppelsalz zusammentreten, liegt eine Analogie mit einem gewöhnlichen Doppelsalz, etwa $K_2Cu(SO_4)_2$, vor. Fragt man sich, nach welchen Bedingungen solche Salze in die Komponenten durch fraktionierte Kristallisation zerlegt werden können, so hat man zu berücksichtigen, daſs drei Temperaturintervalle in Betracht kommen, nämlich 1. das Einzelsalz-, 2. das Umwandlungs-, 3. das Doppelsalzintervall. Beim Einengen im Gebiet des ersten tritt zuerst ein Einzelsalz, dann das andere daneben auf, beim zweiten tritt zuerst das swl. Einzelsalz, dann aber das Doppelsalz und beim dritten ausschlieſslich Doppelsalz auf. Die Spaltung wird also nur gelingen, wenn die Versuchstemperatur innerhalb des Einzel- oder Umwandlungsintervalls liegt. Hierdurch erklären sich die vielfachen miſsglückten Spaltungsvers.

Bisweilen ist die Löslichkeit eines Tartrats (aktive Verb.) gröſser als die des Racemats, bisweilen geringer. Hierüber gewinnt man eine Vorstellung durch Betrachtung der Tensionen der festen Stereomeren und Übertragung der gewonnenen Resultate auf Lsgg. Nimmt man die Tensionskurve eines anhydrischen flüchtigen Tartrats, z. B. des d-Kampfers, dann wird die des d-l-Gemisches eine doppelt so groſse Tension haben, ihre Kurve also über der ersten liegen. Bei einer gewissen Temperatur geht das Racemat in das Tartratgemisch über, wobei entweder das Racemat bei tieferen oder höheren Temperaturen stabil wird. Im ersteren Fall wird diese Kurve nur die zweite im Beobachtungsgebiet schneiden, im anderen beide, wobei der über der zweiten liegende Teil labil ist. Wie gesagt, wird man diese Vorstellungen auf die Lsgg. übertragen können, wobei allerdings durch das

Lösungsmittel Änderungen im Molekülzustand hervorgebracht werden können. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2604—10. 9/7. 14/6. Berlin-Wilmersdorf.) MEUSSER.

W. Borodowski und **A. Bogojawlenski**, *Gleichgewichtskurven im System: p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol.* Aus der Schmelzpunktskurve ist ersichtlich, daſs die von beiden Substanzen gebildeten Gemische ein Beispiel von unvollständigem Isodimorphismus oder von einseitiger Mischbarkeit zweier Kristallarten vorstellen. Das p-Dibrombenzol verändert durch Beimengung von p-Bromtoluol seine beständige monokline Form in die rhombische und bildet isomorphe Kristalle. p-Bromtoluol erscheint nur in rhombischer Form und bildet mit den monoklinen Kristallen von p-Dibrombenzol keine isomorphen Gemische. — Weiter ist die Siedepunktskurve und die Kurve für die Zus. des Dampfes von Gemischen beider Körper ermittelt. (Journ. russ. phys.-chem Ges. **36**. 559—66. 16/6. [7/4.] Jurjew. Univ.-Lab.) LUTZ.

Emil Baur, *Systeme aus Kieselsäure und Fluſssäure.* Die Unterss. sollen die quantitative Seite der DAUBRÉEschen Hypothese der SnO_2-B. aus SnF_4 an der Hand der analogen Rk. zwischen SiF_4, HF u. W. aufklären. Über die ersten Abschnitte: Dampfdichte der H_2SiF_6 u. die Dest. der H_2SiF_6 ist bereits nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4215 (E. BAUR u. A. GLAESSNER) und Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4209 (E. BAUR) in C. **1904**. I. 348 berichtet. Um die Isothermen des HF von THORPE und HAMBLY (J. Chem. Soc. London **55**. 163) zu berechnen, muſs man Molekeln von den Formeln H_4F_4 bis HF annehmen. Eine hochkonz. Kieselfluſssäure hat, in Ggw. von SiO_2 siedend, merklich die Zus. H_2SiF_6. In mehr als 30%ig. Lagg. wird sich bei Ggw. von SiO_2 allmählich ein Überschuſs an SiF_4 über das Verhältnis $HF : SiF_4 = 2 : 1$ entwickeln. H_2SiF_6 von höherer Konzentration als 13,3% ätzt Glas beim Verdampfen, und zwar Lösung wie Dampf; bei verdünnteren Lagg. ätzt weder Dampf, noch Lösung.

Das Gleichgewicht $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$ wird bei 104 und 270° bestimmt. Die Konstanten $\frac{C_{SiF_4} \times C^2_{H_2O}}{C^4_{HF}}$ ergeben sich für Gemische, deren Dämpfe keine merklichen Mengen H_2SiF_6 mehr enthalten, zu 163×10^{-7} u. 540×10^{-5}. Die B. von SiF_4 und W. aus SiO_2 und HF entwickelt also Wärme, und zwar bei konstantem Druck und Zimmertemperatur 8945 kal., wenn man eine Änderung der Wärmekapazität des Systems durch den Übergang vernachlässigt. Aus kalorimetrischen Beststt. älterer Autoren ergibt sich eine dreimal so groſse Zahl, die dem Vf. aber — als Differenz zweiten Grades — unsicher erscheint. (Z. f. physik. Ch. **48**. 483—503. 21/6. München. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Kablukow, **A. Solomonow** und **A. Galine**, *Über den Druck und die Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in wässerigem Äthylalkohol.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 573—81. 16/6. — C. **1904**. I. 423.) LUTZ.

Earl of Berkeley, *Untersuchungen an gesättigten Lösungen.* Mittels des Pyknometers wurde die D. konz. Lagg. von Chloriden, Sulfaten und Nitraten von Na, K, Rb, Cs, Tl und den entsprechenden Alaunen (mit Ausnahme von Na) bestimmt, und die Löslichkeit durch Eindampfen des Pyknometerinhalts festgestellt. Die Temperatur wurde in Intervallen von 15°, von 0—90° variiert; Sättigung der Lagg. wurde sowohl von niederer, wie von höherer Temperatur aus erreicht. Aufserdem führte Vf. auch Beststt. bei den Kpp. der gesättigten Lsgg. in der Weise aus, daſs bei Überschuſs von festem Salz Wasserdampf bis zur Konstanz der Temperatur durchgeleitet wurde. (Proc. Royal Soc. London **73**. 435—36. 22/6. [Auszug] [28/3.].) MITTASCH.

Earl of Berkeley und **E. G. J. Hartley**, *Methode zur direkten Messung hoher osmotischer Drucke.* Um hohe osmotische Drucke zu messen, haben sich Vff. einer ähnlichen Methode wie TAMMANN bedient, indem an die von dem reinen W. durch eine halbdurchlässige Wand getrennte Lsg. wachsende Drucke angelegt wurden u. der Punkt beobachtet, an welchem W. aus der Lsg. nach dem reinen W. zu treten begann. Bei der endgültigen Form des in Figuren wiedergegebenen App. bestand die Wand aus einer Porzellanzelle von PUKAL, deren mittlerer Teil aufsen ringsum an die Lsg. grenzte. Im Inneren befand sich reines W., und ein nach oben sich anschliefsendes Kapillarrohr erlaubte, die Bewegung des W. zu beobachten. Sobald die Abwärtsbewegung des W. bei mehr und mehr steigendem Druck still hält und einer Aufwärtsbewegung Platz macht, ist theoretisch gerade der osmotische Druck der Lsg. erreicht. Kleine Unvollkommenheiten der Apparatur bringen es jedoch mit sich, dafs dieser Umkehrpunkt nicht den wahren osmotischen Druck anzeigt; um diesen selbst zu erhalten, müssen zwei im Original näher beschriebene Korrektionen (die eine von ca. 5—10%, die andere von 2—3%) angebracht werden. Der äufsere Behälter wurde aus Eisen hergestellt; der Druck wurde in einem sich anschliefsenden Stahlcylinder hervorgebracht, der mit der betreffenden Lsg. gefüllt war. Die halbdurchlässige Wand wird am besten in der Weise hergestellt, dafs man zunächst die Membran (Ferrocyankupfer) nach dem Verf. von PFEFFER durch Diffusion sich bilden läfst und dann dieselbe elektrolytisch nach MORSE und HORN (vgl. Amer. Chem. J. **26**. 80; C. **1901**. II. 452) verstärkt. Der Strom wurde durchgeschickt, bis der Widerstand konstant geworden war; dieser betrug im Maximum 170 000 Ohm. Es erwies sich als vorteilhaft, die Membranen von Zeit zu Zeit von neuem elektrolytisch (am besten unter hohem Druck) zu verstärken, wobei zweckmäfsig die äufsere Lsg. von Ferrocyankalium mit etwas Zucker versetzt wird.

Mit der beschriebenen Anordnung wurden folgende Resultate mit Rohrzuckerlsgg. erhalten:

g pro 1 gelöst	Beobachteter osmotischer Druck	Theoretischer Druck nach BOYLEs Gesetz
120,7	9,5 Atmosphären	8,4 Atmosphären
240,0	21,3 „	16,7 „
360,0	37,0 „	25,1 „
420,0	43,0 „	29,2 „

Als Vorzüge ihrer Methode heben Vff. namentlich die leichte Handhabung des App. und rasche Ausführung eines Vers. (2—3 Stdn.), sowie hohe Widerstandsfähigkeit der halbdurchlässigen Wand (bis 120 Atmosphären) hervor. (Proc. Royal Soc. London **73**. 436—43. 22/6. [21/4.].) MITTASCH.

M. Neisser und **U. Friedemann**, *Studien über Ausflockungserscheinungen. II. Beziehungen zur Bakterienagglutination.* Vff. teilen die Verss. mit, die sie in ihrer I. Mitteilung (Münch. med. Wchschr. **51**. Nr. 11; C. **1904**. I. 1387) bereits angedeutet hatten. Die Bakterien werden, ebenso wie anorganische Kolloide, durch SS. und die Salze der Schwermetalle schon in sehr geringer Konzentration ausgefällt, wogegen zur Ausflockung durch die Salze der Alkalien, alkal. Erden und Erdmetalle aufserordentlich hohe Konzentrationen nötig sind; durch manche dieser Salze werden sie überhaupt nicht ausgeflockt. Beim Vergleich der Schwellenwerte der Salze mit den Entladungsspannungen der Metalle fällt es in die Augen, dafs den Kationen mit niedriger Entladungsspannung ein starkes, denen mit hoher Entladungsspannung ein sehr geringes Fällungsvermögen zukommt. Ein qualitativ gleiches Verhalten findet man auch bei den Agglutininbakterien, dem Mastix und

As_2S_3, wenn auch der Unterschied der Schwellenwerte zwischen Leicht- u. Schwermetallen nicht entfernt so groſs ist.

Es fragt sich nun, wie sich Bakterien und Agglutininbakterien in ihrer Fällbarkeit durch Salze unterscheiden? Aus den Erscheinungen muſs geschlossen werden, daſs durch die Verankerung des Agglutinins die Bakterien die Eigenschaften erhalten, schon durch geringere Salzkonzentrationen ausgeflockt zu werden, und zwar ist die Herabsetzung des Schwellenwertes bei den Salzen der Metalle mit hoher Entladungsspannung eine weit stärkere, als bei denen mit niedriger. Das Verhalten der Bakterien Salzen gegenüber ist dem der Eiweiſskörper völlig analog, weshalb auch Eiweiſsfällungsmittel, die nach den bisherigen Erfahrungen negativ geladene Suspensionen nicht fällen, geprüft wurden. In der Tat werden Bakterien auch durch Nichtelektrolyte, wie A., Formalin etc., gefällt. Diese Tatsache läſst vermuten, daſs auch die B. einer unl. Verb. in den Bakterien selbst zur Zusammenflockung derselben führen kann, und zwar müssen es dieselben Kräfte sein, die überhaupt zur Entstehung eines grobflockigen Nd. führen, durch welche auch die Bakterien zusammenflocken, wenn dieser Nd. in ihrem Inneren entsteht. Man kann auf Grund der Erscheinungen zu der Anschauung sich neigen, daſs die Bakterien einfach Eiweiſskügelchen darstellen; unter Eiweiſs versteht man hier sämtliche in den Bakterien enthaltenen eiweiſsartigen Körper, also auch die Nukleïne. Es ist aber andererseits nicht unwahrscheinlich, daſs die Bakterien auch aus Stoffen bestehen (Zellulose etc.), die sich wie anorganische Kolloide gegenüber Salzen verhalten, und aus Eiweiſskörpern, welche durch Leichtsalze nicht gefällt werden und daher den „anorganischen Kern“ gegen diese Salze schützen können. In der Tat lieſsen sich mit destilliertem W. aus Typhusbacillen Stoffe ausziehen, welche Mastix gegen die Ausflockung durch Leichtsalze schützten; diese Körper bezeichnen Vff. als „Hemmungskörper“. Durch Fällen mit SS., Uranylacetat, A., Fe_2Cl_6 u. a. gelang es, nach gründlichem Waschen die Bakterien so zu verändern, daſs sie sich leicht wieder in destilliertem W. suspendieren lieſsen, nun aber auch durch die Salze der Leichtmetalle gefällt wurden. Nach kurzer Zeit büſsten jedoch die so behandelten Bakterien diese Fällbarkeit wieder ein.

Ein Vergleich des Verhaltens der Bakterien und der Agglutinationsbakterien bei der Salzausflockung drängt zu der Vorstellung, daſs durch das Agglutinin die Wirkung des „Hemmungskörpers“ aufgehoben wird, so daſs agglutininbeladene Bakterien sich nunmehr Salzen gegenüber wie inerte Partikelchen verhalten. Während Bakterien, wie alle negativ geladenen Suspensionen und Kolloide, im elektrischen Strom zur Anode wandern, werden Agglutininbakterien zwischen den Elektroden zusammengeflockt. Beim Vorgang der Agglutininbesetzung handelt es sich nicht etwa um eine Beseitigung des Hemmungskörpers, sondern es wird durch die Verankerung des Agglutinins das Eiweiſs eigentümlich verändert und büſst seine hemmenden Eigenschaften gegenüber den Kationen mit hoher Entladungsspannung ein oder wird selbst durch dieselben fällbar. Hier mündet das Gebiet der spezifischen Agglutination in das der spezifischen Präzipitation ein.

Gemische von Mastix und Gelatine (l. c.) haben bei denselben Mengenverhältnissen, in denen sie durch subnormale Salzkonzentrationen ausgeflockt werden, noch die Eigenschaft mit den Agglutininbakterien gemeinsam, daſs sie durch den elektrischen Strom ausgeflockt werden. Danach haben wir es bei den Agglutininbakterien ebenfalls wohl mit Gemischen von Kolloiden zu tun. Wahrscheinlich stellt auch das Agglutinin ein elektroamphoteres Kolloid dar, welches erst in Ggw. von Salzen agglutiniert wird. Es wäre aber auch denkbar, daſs erst durch die Bindung des Agglutinins in den Bakterien eine neue Kolloidverb. entsteht, welche sich dem Gelatine-Mastixgemisch analog verhält. (Münch. med. Wchschr. 51. Nr. 19. Inst. f. experim. Therap. Frankfurt a. M. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

Emil Abel, *Theoretische Elektrochemie.* Vf. berichtet über die Fortschritte im Jahre 1903. (Z. f. angew. Ch. **17**. 833—45. 24/6. [März.] Wien.) WOY.

Charles Nordmann, *Fortlaufende Aufzeichnung der Ionisation von Gasen und der Radioaktivität mittels Methoden, die auf Spannungsverlust beruhen.* In Ergänzung zu dem „elektrometrischen Ionographen" (vgl. S. 284) beschreibt Vf. einen „Spannungsverlustionographen", der, unabhängig von der wechselnden Kapazität des Goldblattelektrometers, gestattet, den der Ionisation des umgebenden Gases proportionalen Spannungsverlust ständig abzulesen oder aufzuzeichnen. Das eine Goldblatt ist mit der Spannungsquelle (ca. 200 Volt) direkt verbunden, das andere mittels eines grofsen Widerstandes. Vf. leitet ab, dafs bei geeigneter Wahl der Kapazität und des Widerstandes innerhalb einer sehr kurzen Zeit der Ausschlag des Elektrometers dividiert durch den Widerstand der Anzahl der Ionen direkt proportional ist. Der neue Apparat ist ebenso empfindlich, aber leichter zu handhaben als der elektrometrische Ionograph. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1596—99. [20/6.*].) W. A. ROTH-Berlin.

Eugène Bloch, *Die kürzlich dargestellten Gase.* Alle kürzlich dargestellten Gase, welche die Elektrizität leiten, enthalten um die Ionen als Kondensationskerne eine Nebelhülle von festem oder fl. Stoff. Wäscht man die Gase mit W., so wird die Erscheinung besonders deutlich. Die Beweglichkeiten der Ionen von H, O, CO_2 sind ca. $^1/_{100}$ mm pro Sekunde bei einem Spannungsabfall von 1 Volt pro cm. Durchgang durch ein Trockenmittel ändert die Beweglichkeit kaum. Die Zahlen ähneln denen für die Elektrolysengase und für die Phosphordämpfe geltenden. Vf. glaubt, dafs der Mechanismus der W.-Dampfkondensation auf den Ionen von deren elektrischer Ladung unabhängig ist, und dafs die Kondensation und die schwache Beweglichkeit ganz verschiedene Ursachen hat. Die Ionen mit kleiner Beweglichkeit gehören zu einer ganz anderen Kategorie als die mit grofser Beweglichkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1599—1600. 20/6.) W. A. ROTH-Berlin.

Ch. Fortin, *Elektrostatische Ablenkung der magnetokathodischen Strahlen.* (cf. VILLARD, S. 284.) Vf. leitet mathematisch ab, dafs sich die magnetokathodischen Strahlen in einem elektrostatischen Felde etwas anders verhalten als die gewöhnlichen Kathodenstrahlen in einem magnetischen Kraftfelde. Sie wickeln sich nicht schraubenförmig auf, sondern werden durch das elektrostatische Feld ein wenig parallel verschoben, aber ihr geradliniger Gang wird nicht gestört. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1594—96. 20/6.) W. A. ROTH-Berlin.

J. A. Mc Clelland, *Durchdringende Radiumstrahlen.* (Vergl. Philos. Mag. (6) 7. 355; C. **1904**. I. 1243.) Beabsichtigt wurde eine Aufklärung darüber, ob die stark durchdringungsfähigen γ-Strahlen des Ra elektromagnetische Impulse wie die Röntgenstrahlen oder elektrisch geladene Teilchen sind. Gegen die erstere Annahme sprach bisher hauptsächlich die Beobachtung, dafs die Absorption derselben durch verschiedene Stoffe annähernd proportional der D. ist, während dies für Röntgenstrahlen nicht bestätigt wurde. — Die Versuchsmethode wurde vom Vf. so gewählt, dafs, wenn eine Ladung an den γ-Strahlen vorhanden wäre, dieselbe direkt hätte konstatiert werden müssen; das Ergebnis war ein negatives. 50 mg $RaBr_2$ wurden in einem Bleigehäuse eingeschlossen, wobei die Dicke der Pb-Schicht so variiert wurde, dafs entweder alle Strahlen hindurchdringen konnten oder nur die β- und γ-Strahlen oder endlich nur die γ-Strahlen. Im ersten Falle erlangt das Blei eine negative Ladung, im zweiten eine positive, im dritten eine negative, die aber daher rührt, dafs die negativen Träger der umgebenden ionisierten Luft sich mit einer gröfseren Geschwindigkeit als die positiven nach dem Metall verbreiten. Durch

eine Modifikation des App., welche diese sekundäre Ladung ausschaltete, wurde unzweideutig erwiesen, daſs die γ-Strahlen keine elektrische Ladung tragen, oder daſs, wenn eine solche vorhanden ist, dieselbe nicht mehr als 1—2% der negativen Elektrizität der β-Strahlen desselben Ra betragen kann.

In einer Reihe weiterer Verss. wurde die Absorption der γ-Strahlen durch verschiedene Stoffe untersucht. Der Absorptionskoeffizient nimmt in der Reihe Pt, Hg, Pb, Zn, Al, Glas, W. ab; er ist bei den dichteren Stoffen niedriger, wenn die Strahlen bereits gewisse Schichtdicken passiert haben; bei den leichten Stoffen mit sehr geringer Absorption ist eine analoge Änderung nicht gut nachzuweisen. Die Verss. lassen sich unter der Annahme erklären, daſs die γ-Strahlen heterogener Art sind; der Unterschied zwischen den Absorptionskoeffizienten für die mehr durchdringenden und die weniger durchdringenden tritt um so stärker hervor, je gröſser die D. der absorbierenden Substanz ist. Wird der Absorptionskoeffizient der schon durch bestimmte Schichtdicken gedrungenen γ-Strahlen durch die D. der betreffenden Stoffe dividiert, so erhält man nahezu identische konstante Werte (0,034). Die Verhältnisse liegen ähnlich wie nach den neueren Unters. von Eve (vergl. Nature **1904**. 10/3.) für die Röntgenstrahlen, die sich um so mehr der Konstanz des Verhältnisses zwischen Absorptionskoeffizienten und D. nähern, je stärker durchdringende Strahlen für den Vers. verwendet werden. Hiermit fällt die frühere Annahme eines entgegengesetzten Verhaltens von γ-Strahlen und Röntgenstrahlen hin, und es wird wahrscheinlich gemacht, daſs tatsächlich eine Identität beider existiert. Die abweichenden Resultate Paschens (s. Ann. der Physik (4) **14**. 164; C. **1904**. I. 1640) entbehren der sicheren Grundlage. (Philos. Mag. (6) **8**. 67—77. 1/7. [19/4.*] Dublin.) Mittasch.

Thomas Tommasina, *Pyroradioaktivität*. (Vergl. S. 7.) Vf. macht Mitteilungen über die „Pyrostrahlen", die von einem glühenden Pt-Draht ausgehen und sowohl auf einen positiv wie negativ geladenen Konduktor entladend wirken. Wird der Heizstrom unterbrochen, so nimmt die Radioaktivität des Drahtes ab, erlangt aber durch Reiben beinahe den alten Wert wieder. Die Beobachtungen stehen in naher Beziehung zu Unterss. von Elster und Geitel über unipolare elektrische Entladung. Die photographische Wirkung der Pyrostrahlen ist bisher noch nicht untersucht. Die ionisierende Fähigkeit der Flammen ist höchstwahrscheinlich auf Pyroradioaktivität zurückzuführen. Die beobachteten Tatsachen führen Vf. zur Annahme der Hypothese, daſs sämtliche chemische Stoffe im Stande sind, unter bestimmten Bedingungen elektrisch geladene Teilchen auszusenden, und daſs also die Ggw. von α-, β- und γ-Strahlen nicht ohne weiteres auf Spuren Ra hinweist. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, verspricht eine gründliche Unters. der neuen Strahlungserscheinungen eine tiefere Einsicht in das Wesen chemischer Affinitäten, sowie den Ursprung der Kontaktelektrizität. (Arch. Sc. phys. nat. Genève (4) **17**. 589—96. 15/6. [2/6.*].) Mittasch.

E. Rutherford, *Aufeinanderfolge von Umwandlungen in radioaktiven Körpern*. Vf. hat gemeinschaftlich mit Soddy nachgewiesen, daſs die Radioaktivität mit einer Stufenfolge von BB. neuer Stoffe mit bestimmten physikalischen und chemischen Eigenschaften verbunden ist. Neuerdings wurden die Zeitkurven des Abklingens der von Ra und Th erregten Aktivität festgestellt, wobei die zu induzierenden Stoffe verschieden lange Zeit der Einw. der Emanation ausgesetzt werden. (Vergl. Curie und Danne, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 683; C. **1904**. I. 1125.) Bei einer kurzen Exposition nimmt die von Th induzierte Aktivität zunächst einige Stunden zu, geht durch ein Maximum und fällt hierauf erst nach dem Exponential-

gesetz ab. Es erfolgen beim Th zwei Umwandlungen der Emanation X; die erste ist strahlenlos, die zweite gibt α-, β- und γ-Strahlen.

Im Falle des Ra hängt die Gestalt der Zeitkurve des Abklingens der Aktivität der Emanation X davon ab, ob α- oder β-Strahlen der Messung unterworfen werden. Die verwickelten Verhältnisse werden durchsichtiger durch die Annahme dreier successiver Umwandlungen der von der Emanation abgesetzten Stoffe: 1. Eine rasche Umwandlung mit Produktion von nur α-Strahlen (in 3 Min. $^1/_2$ umgewandelt). 2. „Strahlenlose" Umwandlung (in 21 Min. $^1/_2$). 3. Umwandlung, die α-, β- und γ-Strahlen liefert (in 28 Min. $^1/_2$). Die „strahlenlose" Umwandlung kann nur durch ihre Beeinflussung der folgenden Gestaltungen nachgewiesen werden. Nach den drei raschen Umwandlungen bleibt ein Prod. zurück, welches seine Aktivität sehr langsam verliert; dasselbe sendet α- und β-Strahlen (die letzteren in verhältnismäfsig grofser Menge) aus. Die auf Bi abgesetzte radioaktive M. ist verwandt mit den aktiven Bestandteilen des Radiotellurs von MARCKWALD, dessen aktive Substanz wahrscheinlich ein Zerfallprod. des Ra ist. Die gewöhnlichen Stoffen eigentümliche geringe Radioaktivität beruht jedenfalls auf der Ablagerung einer dünnen Schicht aktiver Stoffe aus der Atmosphäre. Da die mittlere Lebensdauer einer gegebenen Menge Ra nicht mehr als einige tausend Jahre betragen kann, so mufs Ra beständig in der Erde neu erzeugt werden, wahrscheinlich durch Umwandlung der Elemente U, Th und Aktinium, die in der Pechblende mit enthalten sind. (Proc. Royal Soc. London **73**. 493—96. 22/6. [19/5.*] Bakerian Lecture.)
MITTASCH.

Berthelot, *Emanationen und Strahlungen.* Die meisten Beobachtungen über Strahlungen u. dergl. bedürfen einer intensiveren chemischen Behandlung. Veränderungen der Oberfläche der Körper durch die in der Luft enthaltenen oder künstlich hinzugebrachten Körper müssen in Betracht gezogen werden. Häufig sind minimale sich verflüchtigende Mengen von Verbb. der Metalle für sich verflüchtigendes Metall gehalten worden. Auf optische Reinheit der Gase ist vielleicht nicht genug gesehen worden. Die chemischen Eigenschaften der Emanationen, die vielleicht zeigen, dafs die Emanationen chemisch viel komplizierter zusammengesetzt sind, als meist angenommen wird, werden nicht genügend studiert. Kleine chemische Oberflächenveränderungen können den Charakter eines Metalls von Grund aus ändern. Oft werden an unsichere Beobachtungen mystische Hypothesen geknüpft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1553—55. 20/6.) W. A. ROTH-Berlin.

R. Blondlot, *Die Eigenschaft verschiedener Substanzen, eine wägbare Emission zu geben.* Ag, Cu, Hg, Fe, Zn und deren Legierungen strahlen, scharf geputzt, nichts aus, auf 100° an der Luft erhitzt und abgekühlt, geben sie eine Emission. Pb verhält sich umgekehrt; blank emittiert es, oxydiert nicht. W., Lsgg., H_2SO_4, Glycerin, Terpentinöl, A., Kampfer, alle Riechstoffe emittieren. Pt, Ir, Pd, Au, trockenes Glas, S, $CaSO_4$, $CaCO_3$ sind inaktiv. Vf. schliefst sich der Ansicht BERTHELOTs (s. vorst. Ref.) an, dafs die Emission Metallverbb. sind, die an der Oberfläche der Metalle entstanden sind; bei den Fll. und Riechstoffen sind es abdunstende Teilchen des unveränderten Stoffes. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 22—23. [4/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

Emil Bose, *Kinetische Theorie und Radioaktivität.* Ist für ein Gas das Verhältnis der spezifischen Wärmen = 1,66, so folgt daraus nicht, dafs die innere Energie eines Atoms Null ist, sondern nur, dafs sie von der Temperatur unabhängig ist. Ein Atom kann ein beliebiges, aber mit der Temperatur unveränderliches Energiequantum repräsentieren. Bei Substanzen, welche Becquerelstrahlen aussenden, handelt es sich um Energiemengen, die aus den Atomen stammen, und in

der Tat ist die Becquerelstrahlung eines Ra-Präparates und die Konstante des zeitlichen Abklingens der Aktivität der Radiumemanation von der Temperatur unabhängig. (Physikalische Ztschr. **5**. 356—57. 1/7. [10/6.].) W. A. ROTH-Berlin.

Franz Müller, *Radioaktive Substanz im „Fango"*. Nach ELSTER und GEITEL (Physikalische Ztschr. **5**. 11; C. **1904**. I. 341) ist in dem stark radioaktiven Fangoschlamm von Battaglia Ra enthalten. Vf. prüft die radioaktiven Eigenschaften des Fango im Lagerkeller der Fango-Import-Ges. zu Berlin, wo 50—100000 kg lagern. Die Luft jenes Kellers besitzt ein erhöhtes Leitvermögen, das ansteigt, wenn der Keller längere Zeit nicht gelüftet ist, und wenn man das Instrument den Fangohaufen nähert. Die aus den Haufen herausgesaugte Luft besitzt ein noch höheres Leitvermögen (Potentialabfall pro Stunde bis 3500 Volt!). Schliefslich wird die durch Emanation aus dem Fango erzeugte induzierte Aktivität nachgewiesen und ihr Abklingen bestimmt. Die Kurven stimmen mit den für Ra-Emanationen gefundenen ungefähr überein. Möglicherweise ist neben dem Ra noch ein anderes radioaktives Element vorhanden. (Physikalische Ztschr. **5**. 357—63. 1/7. [2/6.] Berlin.) W. A. ROTH-Berlin.

Jean Becquerel, *Wirkung des Magnetfeldes auf die n- und n_1-Strahlen*. (Vgl. S. 288.) Um zu konstatieren, ob die n-Strahlen aufser der sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzenden Wellenbewegung noch eine materielle Strahlung enthält, unterwirft Vf. die Strahlen der Wirkung eines Magnetfeldes. Selbst ein schwaches Magnetfeld vernichtet die n- oder n_1-Strahlen, die senkrecht zur Richtung der Kraftlinien gehen, läfst aber die parallel zu den Kraftlinien gehenden ungeschwächt. Bestrahlt man einen Calciumsulfidschirm mit einem radioaktiven Präparat, so ändert sich die Helligkeit, wenn man ihn durch eine Schicht destilliertem W. betrachtet, wie bei den n-Strahlen; die Helligkeit bleibt unverändert, wenn man das destillierte W. durch eine Salzlsg. ersetzt. Auch dabei erlischt die Helligkeit, wenn der Elektromagnet erregt wird. Auch mit den durch ultraviolettes Licht erzeugten Kathodenstrahlen haben die n-Strahlen Verwandtschaft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1586—89. 20/6.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Rothé, *Versuch einer photographischen Methode, um die Wirkung der n-Strahlen auf die Phosphoreszens zu studieren*. Eine objektive Darst. der Wirkung von n-Strahlen auf einen phosphoreszierenden Körper ist erwünscht, aber noch nicht ausgeführt. Vf. photographiert einen abklingenden phosphoreszierenden Fleck in kurzen Intervallen auf dieselbe Platte und photographiert ihn ein zweites Mal, indem er ihn bei jeder zweiten Exposition der Wirkung von n-Strahlen aussetzt. Zeichnet er den Durchmesser des photographierten Fleckes als Ordinate, die Zeit als Abszisse, so erhält er verschiedene Abfallkurven und kann zeigen, dafs die n-Strahlen das Abklingen verlangsamen. Vf. hofft mit seiner Methode die Wirkung von n-Strahlen und von Wärmestrahlen, die die Phosphoreszenz des Calciumsulfids stark beeinflussen, auseinanderzuhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1589—91. 20/6.) W. A. ROTH-Berlin.

H. v. Jüptner, *Freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen*. Vf. hat früher (Z. f. anorg. Ch. **39**. 49; C. **1904**. I. 1110) die freie Bildungsenergie des Kohlenoxyds aus amorphem Kohlenstoff und Sauerstoff berechnet, indem er Werte der spezifischen Wärme für amorphen C benutzte, die für Temperaturen zwischen 0 und 250° von LE CHATELIER ermittelt waren. Er wiederholt jetzt die Rechnungen unter Berücksichtigung der spezifischen Wärme zwischen 250—1000° und findet als freie Bildungswärme A für C + O:

$$A(c+o) = 29059{,}9 + 1{,}176\,T\,(2{,}74 - \lg T) + 0{,}00216\,T^2 + 4{,}56\,T \log [(p_{O_2})^{1/2} : p_{CO}],$$

für $C + O_2$:

$A_{(C+O_2)} = 98369{,}9 - 54{,}06\ T + 6{,}31\ T \cdot \log T - 0{,}00064\ T^2 + 4{,}56\ T \lg p_{O_2} : p_{CO_2}$.

(Z. f. anorg. Ch. **40**. 61—64. 23/6. [13/4.] Wien. K. k. techn. Hochsch.) MEUSSER.

H. von Jüptner, *Bedeutung des Koeffizienten B im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie.* Vf. zeigt, daſs in der Gleichung, durch welche die Änderung der freien Energie einer Rk. dargestellt wird, mit der Form:

$$A_T = A_0 + B\,T - 2{,}30259\ (\alpha_2 - \alpha_1)\ T \cdot \lg T - (\beta_2 - \beta_1)\ T^2 - \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{2}\ T_3$$

$B = R$ (Gaskonstante = 1,982) und einer Konstanten ist, die sich nach einer VAN'T HOFFschen Gleichung ergibt. Die Konstante bestimmt die Beziehungen zwischen dem Gleichgewicht der Rk. und der Temperatur. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 65—67. 23/7. [13/4.] Wien. K. k. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Anorganische Chemie.

E. Erdmann u. **F. Bedford**, *Löslichkeit des Stickstoffs in flüssigem Sauerstoff.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1432; C. **1904**. I. 1320.) Nach Begründung ihrer Veröffentlichung weisen die Vff. darauf hin, daſs die Aufnahmefähigkeit des N durch O unter dessen Kp., wenn auch nach STOCK „selbstverständlich", doch nicht vor der Veröffentlichung durch die Vff. mitgeteilt worden ist. Es kann nicht als selbstverständlich betrachtet werden, daſs reiner O bei seinem Kp. keinen N absorbieren kann, da HCl von sd. W. absorbiert wird. Die Vff. haben zur weiteren Klärung die Änderung der Temperatur beim Einleiten von N in fl. Sauerstoff messend verfolgt und bemerken, daſs bei der Darst. des fl. O das H_2O_2 vollständig von Cl-Verbb. frei sein muſs. Die Temperatur des fl. O, mit H_2-Thermometer gemessen, ist —182,6 ohne Einleiten von gasförmigem O_2 und fällt beim Aufheben des Siedeverzuges um 0,61°. Leitet man Stickstoff ein, so sinkt die Temperatur noch weiter bis um 1,94°. Beim Einleiten von elektrolytischem H_2 fiel die Temperatur sogar um 2,9°. Zum gleichen Resultate führten Verss., bei denen die Temperaturmessung elektrisch geschah. Bei einem anderen Vers. wurde N durch eine 250 mm hohe Säule fl. O_2 geleitet. Die Zus. der Fl. ging von 99,4% O_2 auf 91,9%. Diese Verss. zeigen, daſs Temperaturerniedrigung eintritt, aber man konnte das nur vermuten. Die Erniedrigung ist mit H_2 plötzlich, mit N_2 allmählich. Es ist noch nicht erwiesen, daſs die Mischung von fl. O_2 mit fl. N ohne Volumenänderung vor sich geht. Betreffs einer Verwandtschaft von O zu N meinen die Vff. eine „physikalische", nicht chemische, die allen Stoffen zukommt, welche sich miteinander mischen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2545—50. 9/7. [21/5.] Halle. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Julien Meyer, *Wirkung der Quellen von n-Strahlen auf reines Wasser.* Nähert man einen n-Strahlen aussendenden Körper (eine Feile, ein Rohr mit komprimierter Luft, insoliertes Calciumsulfid, eine Auer- oder Nernstlampe, einen Frosch oder grüne Pflanzenteile) einem Gefäſs mit W., so sendet das W. n_1-Strahlen aus. Mit wenig Tropfen Chlf. kann man die Wirkung des W. annullieren, so daſs n-Strahlen beobachtet werden. n_1-Strahlen gehen ungehindert selbst durch dicke Schichten W., Zusatz von Chlf. ist ohne Einfluſs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1491 bis 1492. 13/6.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Lorenz, *Spezifische Wärme des überhitzten Wasserdampfes.* Mittels eines Durchfluſskalorimeters werden die spezifischen Wärmen von Wasserdampf zwischen

205 und 340° bestimmt. Bei der Berechnung wird der JOULE-THOMSON-Effekt nur zur Hälfte berücksichtigt. Die Resultate lassen sich approximativ durch die Formel darstellen: $cp = 0{,}43 + 3600000 \frac{p}{T^3}$, wo p den mittleren Dampfdruck in kg/qcm und T die mittlere absolute Dampftemperatur bedeutet. Die Formel gestattet eine Extrapolation bis +172°, bei welcher Temperatur REGNAULT 0,48 fand, während sich 0,47 berechnet. (Physikalische Ztschr. **5**. 383—85. 1/7. [25/5.] Göttingen. Inst. techn. Phys.) W. A. ROTH-Berlin.

August Harpf, *Autoxydation des Schwefels.* Zu den Mitteilungen über diese Rk. von N. LEONARD (The Analyst **26**. 319; C. **1902**. I. 493) und WINDISCH (Landw. Jahrbb. **30**. 497) macht Vf. darauf aufmerksam, daſs er bereits 1900 in seinem Buche: „Flüssiges Schwefeldioxyd", die Autoxydation des S erwähnt hat. (Z. f. anorg. Ch. **39**. 387—88. 13/6. [6/4.] Przibram. Chem. Lab. d. k. k. Bergakademie.) MEUSSER.

Albert R. Frank, *Darstellung des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen (unterschwefligen) Säure durch Elektrolyse.* (Vgl. ELBS u. BECKER S. 11.) Vf. beschreibt die Versuchsanordnung, mit der er 1898 Lsgg. von 30—40% $Na_2S_2O_4$ und festes 90—95%iges CaS_2O_4 dargestellt hat. Die Kritik von ELBS und BECKER ist ungerechtfertigt, ihre Angabe über die Löslichkeit des $CaH_2S_2O_6$ falsch. (Z. f. Elektrochemie **10**. 450—52. 8/7. [11/6.] Charlottenburg.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Gutbier und **W. Wagenknecht**, *Einwirkung von Hydroperoxyd auf Telluroxyd. Darstellung der Tellursäure.* In eine 30%ige wss. Lsg. von KOH oder NaOH wird bei 60—70° pulverförmiges TeO_2 eingetragen und dann eine 15%ige wss. Lsg. von H_2O_2. Durch Kochen wird TeO_2 unter Gasentw. gel., Verunreinigungen der Reagenzien machen sich durch Färbung bemerkbar. Wenn alles TeO_2 gel. ist, gibt man noch 10 ccm 15%ig. H_2O_2 hinzu u. filtriert durch gehärtete Filter. Durch überschüssige HNO_3 wird die Zers. zu freier Tellursäure in der Kälte bewirkt. Die Kristalle löst man wieder in W. und fällt durch HNO_3. Mit NH_3 gibt es keine brauchbaren Resultate. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 260—63. 8/7. [18/5.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

A. Gutbier und **F. Resenscheck**, *Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse und neue Modifikation des kolloidalen Tellurs.* Die Vff. lösten reines Te in HNO_3 und fanden, daſs bei Stromdurchgang zwar Abscheidung von Te erfolgte, daſs dieses aber nicht an der Kathode haften blieb. Andere Verss. blieben in dieser Hinsicht auch resultatlos. In einer wss. Lsg. war nur ein geringer Stromdurchgang zu beobachten. Bei Ggw. von NH_3 entwickelte sich Gas, schied sich aber kein Te ab. Mit KCN in 10%ig. wss. Lsg. bildete sich ein braunviolettes Hydrosol des Te, das sich aber allmählich absetzte. Mit Ammoniumoxalat entstand das bekannte stahlblaue. Das erstere läſst sich durch Dialyse von den Salzen trennen und ist sehr beständig. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 264—67. 8/7. [18/5.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

F. A. Gooch und **F. M. Mc Clenahan**, *Verhalten von Chloridhydraten beim Erhitzen in Chlorwasserstoff.* (Z. f. anorg. Ch. **40**. 24—38. — C. **1904**. I. 1636.) MEUSSER.

Ernst Murmann, *Über Zersetzung der Salzsäure.* Vf. folgert aus diesbezüglichen Verss., daſs konz. HCl durch das Tageslicht unter B. von Chlor zers. wird, das direkte Sonnenlicht aber die Zers. in geringem Grade veranlaſst, jedenfalls in

geringerem als erwartet wird. Wesentlich ist, daſs die S. konz. ist. Verd. S. ist gegen Oxydation viel widerstandsfähiger. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 272. 15/6.)
Woy.

Charles Hutchins Burgess und **David Leonard Chapman**, *Photochemisch aktives Chlor. II. Vorläufige Mitteilung.* In Fortsetzung früherer Verss. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 52; C. **1904**. I. 1057) wurden Experimente angestellt, welche entscheiden sollten, unter welchen Bedingungen die Aktivität des Cl-Gases oder seiner Lsg. induziert und zerstört wird. Es zeigte sich, daſs aktives Cl entsteht bei Einw. von Licht oder Hitze auf inaktives Cl, daſs feuchtes Cl, welches auf den Kp. des W. erhitzt und dann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird, fast ebenso aktiv wird wie unter der Einw. des Lichts, u. daſs beim Durchgang der elektrischen Entladung durch inaktives Cl gleichfalls aktives Cl gebildet wird (vgl. Mellor, S. 290). Es hat sich ferner gezeigt, daſs frisch bereitetes elektrolytisches Gas und Cl nahezu ihre Maximalaktivität besitzen; beim Messen der Aktivität dieser Gase ist es durchaus erforderlich, sich davon zu überzeugen, daſs das im Kontrollaktinometer enthaltene Cl inaktiv ist. — Wss. Lsgg. gewisser SS. und Salze zerstören die Aktivität rascher als reines W. Eine aktive Lsg. von Cl in W. kann sowohl durch Erhitzen wss. Cl-Lsgg. wie auch in der Weise bereitet werden, daſs man die Fl. in Berührung mit aktivem Cl läſst.

Durch Auspumpen des Cl aus einer aktiven Lsg. unter vermindertem Druck wird nur ein sehr geringer Teil der Aktivität zerstört; wenn eine aktive Lsg. im Vakuum destilliert wird, so sind sowohl Destillat wie die zurückbleibende Fl. aktiv. Wss. Lsgg. von Chloriden, durch die Ozon geleitet wurde, sind aktiver als gleich starke Lsgg., die dieser Behandlung nicht unterworfen wurden. Behandelt man die Fl., welche nach Entfernung des Cl unter vermindertem Druck zurückbleibt, mit KJ und $^1/_{10}$-n. Thiosulfat, so behält sie noch einen beträchtlichen Teil ihrer Aktivität.

Da der Zustand des feuchten Cl sich als Ursache der Induktionsperiode erwiesen hatte, so wurden Verss. angestellt, welche entscheiden sollten, ob diese Erscheinung auf der B. einer Verb. vom Typus $Cl_2 \cdot H_2O$ beruhe, die durch H unter B. von HCl zerstört wird. Es wurden vergleichende Messungen der Induktionsperiode und des Betrags des nach der Induktionsperiode gebildeten HCl ausgeführt; unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Resultate zeigte sich, daſs, wenn die genannte Annahme zutraf, mindestens die Hälfte des im Aktinometer enthaltenen Cl in die Verb. $Cl_2 \cdot H_2O$ umgewandelt sein muſste, bevor HCl in merklicher Menge gebildet zu werden begann; ein offenbar unsinniges Resultat. — Die Bedingungen der B. von aktivem Cl entsprechen genau denen, die erforderlich sind für die Substitution des H in der Seitenkette einer Benzolverb. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 164—65. 30/6. [15/6.*].)
Henle.

P. Köthner und **E. Aeuer**, *Das Atomgewicht des Jods.* Die Methode, nach der Ladenburg eine Atomgewichtsbest. von J ausführte, nämlich die Ermittlung des Verhältnisses JAg : ClAg, schlieſst kleine Fehlerquellen ein, die aber doch nicht hinreichen, um die Abweichung von den Staschen Werten zu erklären. Die Vff. fanden mit Ladenburgs Methode unter Vermeidung der Fehlerquellen als Mittel von 8 Beatst. als Atomgewicht von J im luftleeren Raum **126,936** (O = 16), **125,984** (H = 1), 0,02 Einheiten weniger als Ladenburg, 0,08 mehr als Stas. Andere Analysen u. eine Synthese von AgJ führten zu Stas' Wert 126,84 (125,89). Reines J gewannen die Vff. aus Jodäthyl und erhielten das Atomgewicht 126,926 (125,978). Durch Verbrennen von Ag im Jodstrom erhielten sie **126,963** (126,011). Die Vff. wollen noch zeigen, daſs die Analysen konstant eine niedrigere Zahl geben

müssen als die Synthesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2536—38. 9/7. [3/6.] Charlottenburg. Anorg.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

Ch. Fabry, *Spektrum des Fluorcalciums im elektrischen Lichtbogen.* Läfst man den Lichtbogen zwischen zwei C-Elektroden übergehen, von denen die eine CaF_2, SrF_2 oder BaF_2 enthält, so beobachtet man neben dem Linienspektrum des Metalls ein Bandenspektrum, das den unvollständig dissociierten Fluoriden selbst zugeschrieben werden mufs. Vf. studiert das Bandenspektrum des CaF_2. Man kann die Frequenzen der Banden durch die Gleichung darstellen: $\frac{1}{\lambda} = B - A m^2$, wo m eine Reihe von ganzen Zahlen bedeutet; jede Bande setzt plötzlich mit einer hellen Linie ein, mit steigendem m nimmt die Intensität der Linien ab. Die Linien sind entweder nach dem Violett zu scharf abgesetzt und setzen sich nach dem Rot zu in ein schnell abklingendes, kontinuierliches Spektrum fort (Typus *A*) oder umgekehrt (Typus *B*). Vielleicht ist jede Linie das Ende oder der Anfang einer sehr eng zusammengedrängten Bande. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1581—84. 20/5.) W. A. ROTH-Berlin.

Ph. A. Guye und **St. Bogdan**, *Atomgewicht des Stickstoffs; Gewichtsanalyse des Stickoxyduls.* Es wird auf die bekannte hohe Differenz zwischen den rein chemisch (STAS) und den aus Gasdichten (BERTHELOT etc.) abgeleiteten Werten für das Atomgewicht des Stickstoffs hingewiesen und eine Methode ausgearbeitet, direkt das Verhältnis N : O zu finden, ohne die Atomgewichte von K, Cl etc. zu benutzen. N_2O wird aus Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit dargestellt, das gewaschene und getrocknete Gas kondensiert und gewogen, dann in langsamem Strom über einen durch einen elektrischen Strom zum Glühen erhitzten Fe-Draht geleitet. Die Gewichtszunahme des Fe-Drahtes gibt den O_2-Gehalt. 5 mit 0,9—1,4 g N_2O angestellte Verss. gaben im Mittel N = 14,007 (Max. 14,023, Min. 13,992). Die Vff. halten etwa 14,01 für die richtige Zahl. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1494—96. 13/6.) W. A. ROTH-Berlin.

Adrien Jaquerod u. **St. Bogdan**, *Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs durch volumetrische Analyse des Stickoxyduls.* (Siehe vorst. Ref.) Die Vff. zersetzen in einem ganz aus Glas bestehenden App. 200 ccm N_2O mittels eines glühenden Fe-Drahtes und bestimmen in einem genauen Manometer (bei 0°) die Druckvermehrung: 5,45 mm bei 760 mm als Mittel von 4 Verss. (Maximum 5,60, Minimum 5,30 mm). Aus den zu 1,9779 und 1,2504 angenommenen Gasdichten folgt N = 14,019 (O = 16). Auch aus diesen Verss. folgt also, dafs die Zahl 14,04 zu hoch ist. — Die Methode ist einer allgemeineren Anwendung fähig und hat vor der Gewichtsanalyse grofse Vorzüge. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 49—51. [4/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

A. Ssaposchnikow, *Eigenschaften der Gemische aus Salpetersäure und Schwefelsäure. II.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**. 1098; C. **1904**. I. 1322.) Die für die Unters. angewandte HNO_3 hatte D^{15} 1,478 und enthielt 0,4% Stickoxyde. Die Schwefelsäure war reines Monohydrat. — Der Dampfdruck dieser HNO_3 ist viel niedriger, als für eine S. vom D. 1,52, nämlich nur 16,64 mm. Bei beständiger Hinzugabe von H_2SO_4 wächst er merklich u. erreicht sein Maximum bei Gemischen mit etwa 35% H_2SO_4. Bei weiterer Steigerung des Gehalts an H_2SO_4 wird er demjenigen einer Salpetersäure vom D. 1,52 gleich und fällt allmählich, wenig vom HENRYschen Gesetz abweichend. Die Analyse der Dämpfe zeigt, dafs dieselben für Gemische mit einem Gehalt von 10—30% Salpetersäure aus reinem Monohydrat bestehen; weiterhin steigt der Stickstoffgehalt der Dämpfe (bis zu 24% N),

was anscheinend mit einer Wasserentziehung der HNO_3 bis zur B. von N_2O_5 zusammenhängt.

Die Verss. zeigen deutlich, daſs die Schwefelsäure wasserhaltige Salpetersäure vom W. befreit und sie dadurch aktiver zu Nitrierungsrkk. macht. Es werden zahlreiche, systematische Verss. über die nitrierende Wirkung von Salpetersäure-Schwefelsäuregemischen auf Zellulose angeführt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 518—32. 16/6. St. Petersburg. Lab. d. Mich. Artill.-Akad.) LUTZ.

L. Francesconi und **N. Sciacca**, *Die Reaktion zwischen Stickstoffdioxyd und Sauerstoff bei niedrigen Temperaturen.* Vf. suchte durch eine Reihe von Verss. festzustellen, welchen Einfluſs die Temperatur auf die Rk. zwischen NO und O besitzt, unter welchen Bedingungen die dabei entstehenden Reaktionsprodd. (N_2O_3 und N_2O_4) ineinander unter dem Einfluſs von O, bezw. NO übergehen, und welche Stabilität N_2O_3 besitzt. Die Verss., bezüglich deren auf das Original verwiesen sei, ergaben: a) NO u. O, beide im flüssigen Zustande, oder NO in flüssigem oder festem Zustande, O als Gas oder auch NO als Gas und O als Fl. lieferten, wie auch immer ihr Mengenverhältnis war, selbst als O in sehr starkem Überschuſs sich befand, stets N_2O_3. — b) NO und O gasförmig ergaben (mit O im Überschuſs) *Salpetrigsäureanhydrid*, wenn sie miteinander bei Temperaturen unter —110° reagieren. — c) Salpetrigsäureanhydrid wird von Sauerstoff nur bei Temperaturen, höher als —100°, in *Hypoazotid* (N_2O_4) verwandelt. — d) Hypoazotid beginnt durch Einw. von NO bei —150° sich zu N_2O_3 zu reduzieren. — e) N_2O_3 ist unter gewöhnlichem Druck bis zu —21° stabil. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 447—57. 20/6.) ROTH-Breslau.

Ed. Schaller, *Notiz über rauchende Salpetersäure.* Infolge des stark wechselnden Wirkungswertes der rauchenden Salpetersäure wurde Vf. veranlaſst, Proben des offiziellen Präparates von verschiedenen Bezugsquellen eingehend zu untersuchen. Sie enthielten 7,5—13,4% niedrige Stickoxyde in 100 ccm S. als N_2O_4 berechnet und 0,5—8,1% H_2SO_4. Nach der Vorschrift von BRUNNER (DINGL. Pol. J. **159**. 55), Dest. einer Mischung von 100 Teilen gepulverten Natronsalpeters und 3,5 Teilen Stärkemehl mit 100 Teilen konz. H_2SO_4, erhielt Vf. ein Destillat D. 1,52 mit 24,5 g Stickoxyden auf N_2O_4 berechnet in 100 ccm Fl., das vollkommen schwefelsäurefrei war. Der Gesamttiter der S., von der etwa 70 Teile erhalten wurden, betrug, als HNO_3 ausgedrückt, 93—95%. (Chem.-Ztg. **28**. 594. 22/6.) WOY.

E. Groschuff, *Saure Nitrate.* (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1486—93; C. **1904**. I. 1392). Vf. ergänzt seine Beobachtungen über die von ihm eingehend studierten, merkwürdigen sauren Salze von einbasischen SS., die nur in festem Zustand, nicht in Lsg. bekannt sind. An der Kurvenzeichnung Fig. 3 des Originals sieht man, daſs im engen Konzentrationsgebiet von 48—48,6 Molekularprozenten NO_3NH_4 sich mit derselben Lsg. 5 Gleichgewichte verwirklichen lassen, 3 Lösungsgleichgewichte mit $NH_4NO_3 \cdot NO_3H$, NO_3NH_4, $NO_3NH_4 \cdot 2NO_3H$ als Bodenkörper, u. 2 eutektischen Punkten für Nitrat und Dinitrat bei 11,5° und für Nitrat und Trinitrat bei 16°. Über das Verhalten des Kaliumtrinitrats gegen W. ist nachzutragen, daſs aus einer Schmelze des Salzes bis ca. 63° neutrales Salz durch W. abgeschieden werden kann. In Berührung mit seiner gesättigten Lsg. bleibt das Trinitrat nur oberhalb ca. —1° unzers., während es unterhalb dieser Temperatur als Bodenkörper wss. Lgg. nur neben neutralem Salz beständig ist. An der Isotherme bei 21° erkennt man, daſs die Löslichkeit des neutralen KNO_3 in W. auf Zusatz von HNO_3 zuerst abnimmt, aber schon mit ca. 9% der S. wieder steigt. Ähnlich sind ENGELS diesbezügliche Resultate, und der Umstand, daſs beim Kalium-(NH_4)-nitrat, im Gegensatz zum Natriumnitrat, die Löslichkeit des Salzes, nachdem sie durch ein Minimum

gegangen war, wieder anstieg, brachte ihn zu der Annahme, daſs in der Lsg. saures Salz existierte. Dafür scheint die Wärmeentw. beim Zusammenbringen von KNO_3 und HNO_3 auch zu sprechen. Sie würde sich als Reaktionswärme charakterisieren und ist verschieden von der sogenannten letzten Lösungswärme, da ja die letztere im vorliegenden Fall, wie das Experiment auch bestätigte, negativ ist. KNO_3 verhält sich HNO_3 gegenüber ungefähr wie KOH gegen W., was sich auch in der Analogie $KOH \cdot 2H_2O$ und $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ deutlich ausspricht. Lsgg. des KNO_3 in HNO_3, aus denen Kaliumtrinitrat sich ausscheiden läſst, zeigen besonders starke Übersättigungserscheinungen. Lsgg. von der Zus. dieses Salzes muſsten von der Schmelztemperatur 22° bis ca. —3° abgekühlt werden, ehe freiwillig Kristallisation eintrat. Es ist auffällig, daſs nicht nur verd. Lsgg., wie nach DE COPPET zu erwarten war, die groſsen Übersättigungen zeigten, sondern daſs auch konzentriertere, die bis $^1/_2$ Mol. S. weniger, als dem $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ entsprechen, enthielten, bis über —30° abgekühlt werden muſsten, ehe freiwillige Kristallisation eintrat. Bei Messungen über Kristallisationsgeschwindigkeit von $KNO_3 \cdot 2HNO_3$ zeigte sich, daſs diese durch gel. neutrales Salz verlangsamt, durch HNO_3 vergröſsert wurde (siehe Tabelle des Originals). Nach LIDBURYs Theorie muſs man schlieſsen, daſs das Salz in Lsg. zum Teil wenigstens dissociiert ist. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 1—23. 23/6. [8/4.] Charlottenburg.) MEUSSER.

Mc Intosh und **B. D. Steele**, *Verflüssigte Wasserstoffverbindungen des Phosphors, des Schwefels und der Halogene als leitende Lösungsmittel. I.* Eine Anzahl physikalischer Konstanten, die mit der dissociierenden Fähigkeit in Verbindung gebracht werden können, wurden bestimmt.

1. Dampfdruck, P, F. und Kp.:

HCl	Temperatur	—109,9°	—101,3°	—92,9°	—85,9°	—80,5°	F. —
	P	141 mm	245 mm	430 mm	648 mm	868 mm	Kp. —82,9°
HBr	Temperatur	—104,2°	—96,3°	—87,1°	—76,7°	—68,4°	F. —86,0°
	P	96 mm	185 mm	284 mm	501 mm	775 mm	Kp. —68,7°
HJ	Temperatur	—77,9°	—68,4°	—59,5°	—47,7°	—35,9°	F. —50,8°
	P	74 mm	126 mm	224 mm	438 mm	769 mm	Kp. —35,7°
H_2S	Temperatur	—84,0°	—78,4°	—73,3°	—69,1°	—62,2°	F. —
	P	193 mm	270 mm	364 mm	456 mm	676 mm	Kp. —60,1°
H_2P	Temperatur	—105,9°	—101,2°	—97,7°	—93,1°	—86,6°	F. —
	P	237 mm	319 mm	393 mm	498 mm	719 mm	Kp. —86,2°

2. D. Dieselbe beträgt beim Kp. für flüssige:

HCl	HBr	HJ	H_2S	H_2P
1,195	2,157	2,799	0,964	0,744.

3. Molekulare Oberflächenenergie, bestimmt nach einer Modifikalion der Methode von RAMSAY und SHIELDS. Aus den mitgeteilten Zahlen folgt, daſs HBr, HJ und H_2S normale Fll. sind, während HCl (Associationsfaktor 1,5) und H_2P (1,4) etwas associieren.

4. Viskosität und Temperaturkoeffizient derselben. Der letztere beträgt für HCl = 0,88, HBr = 0,57, HJ = 0,70, H_2S = 1,10.

5. Löslichkeit und Leitfähigkeit (s. auch nachfolgendes Ref.). Mit Ausnahme von H_2P besitzen alle genannten Fll. die Fähigkeit, mit gewissen Stoffen elektrisch leitende Lsgg. zu bilden. Leicht l. sind organische Ammoniumsalze. HCl u. HBr

sind in H_2S ll., jedoch ohne Leitfähigkeit. Die molekulare Leitfähigkeit der gel. Stoffe wächst stark mit steigender Konzentration. (Proc. Royal Soc. London **73**. 450—53. 22/6. [26/4.].) MITTASCH.

E. H. Archibald und **D. Mc Intosh**, *Verflüssigte Wasserstoffverbindungen des Phosphors, des Schwefels und der Halogene. II.* In den genannten Fll. l. sich kein Metallsalz mehr als spurenweise auf; dagegen sind eine Anzahl organischer Verbb. ll.: Aminsalze, Säureamide, gewisse N-haltige Alkaloide, Alkohole, Ketone, Äther, Phenole, SS., Ester. In jedem Falle, wo eine leitende Lsg. gebildet wird, enthält die gel. Substanz ein Element, dessen Valenz einer Steigerung fähig ist (O, S, N). Die untersuchten Lsgg. leiten selten besser als $^1/_{25}$-n. wss. KCl-Lsg. Die folgenden Zahlen geben einige Messungen wieder (λ = Leitfähigkeit in reziproken Ohm·10^{-6}, C = Konzentration).

Verb.	Lösungsmittel	C	λ
Acetamid	HBr	0,011	65,2
	„	0,713	3155,0
Acetonitril	HCl	0,046	1512,0
	„	1,232	9636,0
Äthyloxyd	HJ	0,100	19,5
	„	1,140	2208,0
Triäthylammoniumchlorid	H_2S	0,014	117,0
	„	0,401	1580,0

Der Temperaturkoeffizient ist in der Mehrzahl der Fälle positiv. Leitend sind in den Lsgg. die organischen Verbb., nicht die anorganischen Hydride. (Proc. Royal Soc. London **73**. 454—55. 22/6. [26/4.].) MITTASCH.

L. Grünhut, *Verhalten des Borax zur Kohlensäure.* Vf. trägt Beweise zusammen, die zeigen, daſs $Na_2B_4O_7$ in wss. Lsg. zu $2Na^{\cdot} + 2BO_2' + 2H_3BO_3$ hydrolysiert ist. Bei Ggw. von CO_2 liegen die Verhältnisse komplizierter; die bisherigen Angaben widersprechen sich. Beim Titrieren von H_3BO_3-Lsgg. mit CO_2-haltiger Lauge ergibt sich ein Mehrverbrauch an Titerflüssigkeit. Mittels Leitvermögen weist Vf. nach, daſs $NaHCO_3$ und freie H_3BO_3 bei Ggw. von freiem CO_2 nebeneinander bestehen können:

$$2Na^{\cdot} + 2BO_2' + 2H_3BO_3 + xCO_2 + 4H_2O = 2Na^{\cdot} + 2HCO_3' + 4H_3BO_3 + (x-2)CO_2.$$

Sättigen einer 0,05-n. Boraxlsg. mit CO_2 bei 19° erhöht das Leitvermögen um 16%. Beim Einleiten entspricht die Zunahme der Acidität der Abnahme des einer Hydrolyse fähigen Bestandteils, d. h. des $NaBO_2$. Setzt man zu 0,05-n. $NaHCO_3$-Lsg. unter stetiger Sättigung mit CO_2 wachsende Mengen H_3BO_3, so bleibt das Leitvermögen fast ungeändert, nur wenn die H_3BO_3 die Menge CO_2 wesentlich übersteigt, sinkt das Leitvermögen ein wenig u. zeigt geringe $NaBO_2$-B. an. In CO_2-haltigen Mineralien ist die sehr geringe Menge Borsäure also als H_3BO_3 vorhanden. (Z. f. physik. Ch. **48**. 569—76. 1/7. Wiesbaden. Chemisches Laboratorium FRESENIUS.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Guertler, *Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluſs.* BeO, Al_2O_3, Cr_2O_3, Yttererde, Erbinerde, SiO_2, ZrO_2, ThO_2, SnO_2, MoO_2, WoO_2, UO_2, U_3O_8 waren unl. oder swl. Die übrigen kann man in 3 Gruppen teilen. I. Gruppe: Alle Mischungen der Oxyde mit B_2O_3 von äquivalenter Mischung bis zu reinem Be_2O_3 liefern klare, homogene Schmelzen und kristallisieren beim

Abkühlen oder liefern Gläser ohne Entmischung. II. Gruppe: Bei höheren Temperaturen klare, homogene Schmelzen, beim Abkühlen Entmischung unter Emulsionsbildung. Verhalten gleicht dem von Phenol u. W. An der graphischen Darst. im Original macht Vf. die Verhältnisse für PbO klar. Er zeigt, daſs es ein Gebiet gibt, in dem mehr als 0,0725 äq. (PbO_3) auf 1 B_2O_3 kommt, u. das bei allen Temperaturen klar bleibt, u. daſs in dem Gebiet geringerer Konzentration Trübung beim Erst... en eintritt bis zu ganz geringem Pb-Gehalt. III. Gruppe: Hier sind selbst bei den höchsten Temperaturen zwei Schichten (Mischungen) vorhanden. Dabei kristallisieren die äquivalenten Mischungen aller dieser Oxyde aus dem Schmelzfluſs der Orthoborate. Bei mehr Borsäure erhält man noch andere kristallisierte Borate und im geschmolzenen Zustande zwei Schichten. Die obere Schicht mit mehr als 98,86 Äquivalentprozenten erstarrt als trübe Emulsion, indem die Konzentration sich fortwährend ändert. Man muſs rasch abkühlen, damit die abgeschiedenen Tröpfchen sich nicht mit der unteren Schicht vereinigen. Diese kann amorph als Glas erstarren oder aber Kristalle abscheiden, die eingebettet sind in Glas. Häufig kann auch die untere Schicht als klares Glas oder als Konglomerat mit Kristallen erhalten werden. Zur I. Gruppe gehören Li_2O, K_2O, Na_2O, Rb_2O, Cs_2O, Tl_2O, Ag_2O. Die klaren Schmelzen erstarrten mit viel Borsäure als Gläser, sonst kristallinisch. Zur II. Gruppe ist zu rechnen CuO, PbO, Bi_2O_3, Sb_2O_3, As_2O_3, TiO_2, MoO_3, WoO_3, Vd_2O_5. Die gebildeten Gläser sind unl. in W., wenn das Oxyd unl. ist, werden aber durch S. zers. Gebildete Emulsionen zerfallen unter W. oder A. Die Entmischungswärme ist sehr klein. Durch plötzliches Abkühlen konnte bisweilen klares Glas erhalten werden. Von MoO_3, WoO_3. V_2O_5 fanden sich bisweilen unl., schwere Partikelchen. In der III. Gruppe endlich stehen CaO, SrO, BaO, MgO, ZnO, CdO, MnO, Fe_2O_3, CoO, NiO u. die Oxyde von Ce, La, Nd, Pd, Sa, Gd. Zum Einschmelzen benutzte Vf. Nitrate, Carbonate oder Hydroxyde. Die obere Schicht war hier regelmäſsig trübe, die untere ein klares Glas oder ein kristallinischer Regulus. Die Schichten wurden mechanisch getrennt und entweder titrimetrisch analysiert, wie Ca, Ba, Sr, nachdem sie mit Rückfluſskühler gel. waren; in anderen Fällen muſste erst das Oxyd von der Borsäure getrennt werden, da diese bei Fällung häufig zugleich abgeschieden wurde. Dazu wurde die Borsäure als Ester verflüchtigt und in titrierter KOH aufgefangen. Mit MgO und B_2O_3 bildet sich das Orthoborat $3MgO \cdot B_2O_3$, bei Überschuſs von B_2O_3 das Pyroborat $2MgO \cdot B_2O_3$. Ein weiteres Borat scheint nicht zu existieren. Beim Schmelzen von CoO mit B_2O_3 färbte sich die obere Schicht violett und war mit feinen Kristallen durchsetzt. Die untere enthielt violette, eingebettete Kristallnadeln von $2CoO \cdot B_2O_3$. Durch schnelles Abkühlen der unteren Schicht entstand ein dunkles Glas. Auſserdem existiert noch $3CoO \cdot BeO_3$ als hellrosa Verb. Vom Ni bestehen analog $3NiO \cdot B_2O_3$ u. $2NiO \cdot B_2O_3$. Die Zus. der mit FeO_3 gewonnenen Kristalle ist etwa $3B_2O_3 \cdot 2FeO \cdot 2Fe_2O_3$. Über Cu-Borsäure ist schon früher berichtet worden. Beim Auflösen von ZnO in Borsäure resultieren zwei Schichten. Die obere ist in W. l., die untere ist blaſsblau, glasig und entsprach ungefähr dem Metaborat. Erst bei hoher ZnO-Konzentration kristallisiert Sesquiborat. Die obere Schicht von Cd-Schmelze war trübe, die untere klar und schied bei 65% CdO-Gehalt Kristalle vom Metaborat $CdO \cdot B_2O_3$ ab. Über Barium-, Calcium-, Strontiumborat wird noch berichtet. Die obere Schicht der Manganschmelze war weiſs u. getrübt, die untere klar, kaffeebraun, lieſs sich durch Erhitzen entglasen und war dann hellbraunrosa; ihre Kristalle entsprachen der Formel $MnO \cdot 2B_2O_3$. Bekannt sind Orthoborat, Sesquiborat. Ferner fand Vf. noch das Metaborat, rosa Nadeln mit F. 920°. Höhere MnO-Verbb. werden reduziert. Ceroxyd bildet eine graubraune obere Schicht u. eine klare, schwarzbraune untere Schicht. Letztere lieſs sich entglasen, u. ihre Kristalle hatten die Formel $Ce_2O_3 \cdot 3B_2O_3$. Ein Ceriborat scheint im Gegensatz zu Holm nicht zu existieren. Wie

Ceroxyd verhalten sich die von Na, Er, La, Sn, Gd. Von allen bestehen Metaborate. Vf. hat seine Resultate graphisch zusammengestellt. Danach hat Ba, entsprechend seiner basischen Natur, das kleinste Entmischungsintervall. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 225—53. 8/7. [10/5.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem. d. Univ.) MEUSSER.

H. Moissan und **F. Siemens**, *Über die Löslichkeit des Siliciums im Silber und über eine kristallisierte, in Flufssäure lösliche Modifikation von Silicium.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2540—44. 9/7. — C. **1904**. II. 81.) DÜSTERBEHN.

O. W. Richardson, J. Nicol u. **T. Parnell**, *Diffusion des Wasserstoffs durch heifses Platin.* (Vgl. Philos. Mag. [6] **7**. 266; C. **1904**. I. 916.) Die Unters. bezweckte im wesentlichen eine Nachprüfung u. Ergänzung der WINKELMANNschen Arbeit über diesen Gegenstand (s. Ann. der Physik [4] **6**. 104; C. **1901**. II. 678). Der H_2 befand sich bei den meisten Verss. innerhalb eines vertikalen Pt-Rohres, das elektrisch geheizt und auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Der Druck des (an der Aufsenseite des Rohres verbrennenden) Gases konnte beliebig variiert werden; der Fortschritt seiner Diffusion wurde mit Hilfe eines H_2SO_4-Manometers verfolgt. Durch Einschaltung einer beweglichen Schlauchverb. mit Hg-Dichtung in den App., dessen Teile im übrigen durchgängig zusammengeschmolzen waren, wurde dem sich ausdehnenden Pt genügender Spielraum gewährt; hierdurch wird die sonst stattfindende Umkristallisation des Pt, die zur B. von Furchen und Rissen Anlafs gibt und die Durchlässigkeit erhöht, stark herabgesetzt. Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der (durch Einw. von KOH auf Al gewonnenen) H_2 verwendet. Der Druck des Gases bewegte sich zwischen 72—0,2 cm Hg, die Temperatur von 576—1176°.

Bestimmt wurde die Menge H_2, welche durch die Einheit der Innenfläche des heifsen Rohres in der Sekunde unter bestimmten Bedingungen diffundiert. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit Temperaturerhöhung rasch zu, der Temperaturkoeffizient sinkt jedoch mit steigender Temperatur. Bei konstanter Temperatur ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel des Druckes proportional. Dieses Resultat weicht theoretisch von der Angabe WINKELMANNs ab, wonach die Diffusion proportional der Konzentration des aufsen befindlichen dissociierten H ist, stimmt aber praktisch bei den (von WINKELMANN allein verwendeten) Drucken über 10 cm damit überein. Das experimentelle Resultat wird durch die Annahme WINKELMANNs erklärt, dafs ein Teil des H_2 dissociiert ist, u. dafs nur die Atome durch das Platin diffundieren, wobei aber zu beachten ist, dafs streng genommen in beiden Phasen sowohl H-Atome wie H_2-Molekeln, wenn auch in sehr verschiedenen Verhältnissen, existieren. Die für einen solchen Fall gültigen Beziehungen sind von RICHARDSON bereits früher (l. c.) theoretisch klargelegt worden und werden hier zur Aufstellung einer Formel verwendet, welche die Diffusionsgeschwindigkeit als Funktion der Wanddichte, des Diffusionskoeffizienten der Atome, der Dissociationskonstante des H_2 innerhalb des Pt, der Löslichkeit des molekularen H_2 im Pt und der äufseren Konzentration des Gases darstellt, und die durch die Beobachtungen bestätigt wird. Eine auf diese Gleichung sich gründende Berechnung der *Dissociationswärme des H_2* innerhalb des Pt liefert in zahlreichen übereinstimmenden Bestst. den Mittelwert 36500 Kal. Die Versuchsresultate stützen endlich die Annahme, dafs die durch h. Pt in einer Atmosphäre von H_2 erzeugte Ionisierung (s. WILSON, Proc. Royal Soc. London **72**. 272; C. **1903**. II. 1158) auf Zusammenstöfsen zwischen den im Pt gel. H-Atomen beruht. (Philos. Mag. [6] **8**. 1—29. 1/7. Cambridge. Cavendish Lab.) MITTASCH.

H. W. Fischer, *Studien über Metallhydroxyde.* Vf. hält gegen KREMANN seine Ansichten über die Natur von Chromhydroxyd aufrecht und weist darauf hin, dafs,

wenn man von Chromalaun ausgeht, dialysierende Chromschwefelsäuren zu erwarten seien, daſs dagegen mit grünem Chromchlorid als Ausgangsmaterial auch nach 36 Stunden keine Dialyse statthat.

Vf. hat nun die Löslichkeit des Kupferhydroxyds in Alkalihydroxyden und -carbonaten untersucht, u. zwar zuerst den Einfluſs der Alkalikonzentration auf die Menge des gel. Hydroxyds. Er fand, daſs die Löslichkeit des Hydroxyds mit Abnahme der Base fällt. Ggw. von Carbonat wirkt wie Verdünnung. Durch Kochen wird alles Hydroxyd niedergerissen. Beim Filtrieren bleibt alles $Cu(OH)_2$ auf dem Filter, der geringe Grad der Löslichkeit u. die Unfiltrierbarkeit (?) solcher Lsgg. scheint auf eine Suspension hinzudeuten, die ganz beträchtlich ist. Dagegen scheint in Lsgg. mit gröſserem Gehalt an Carbonat, die gut filtrierbar sind, eine wirkliche Lsg. vorzuliegen.

Die Löslichkeit von Chromhydroxyd in Chromchlorid. Gewaschenes $Cr(OH)_3$ wurde in einer wss. Lsg. von rotem $CrCl_3$ 5 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt und filtriert. Die Löslichkeit des Hydroxyds ist nicht der Konzentration des Chlorids einfach proportional, die gel. Mengen sind unbedeutend und wahrscheinlich auf B. einer basischen Verb. zurückzuführen. Bei einem Dialysenvers. diffundierte Chromhydroxyd durch die Membran, die Farbe der Lsg. ist die einer solchen des Chromchlorids.

Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumchlorid. Es zeigte sich, daſs von aufgeschlämmtem $Al(OH)_3$ groſse Mengen durch $Al(Cl)_3$ aufgenommen werden, eine bestimmte Grenze lieſs sich nicht feststellen. Die Fll. sind opaleszierend, milchweiſs im auffallenden Lichte. Sie setzten auch nach langem Stehen bei 61,3° nichts ab, dagegen auf Zusatz von $BaSO_4$. Aber selbst solche Lsgg. enthalten mehr Al, als der Formel $AlCl_3$ entspricht. Diese Verss. sind aber mit „gealtertem“ Hydroxyd vorgenommen. An der Methylacetatkatalyse hat Vf. die Veränderungen der Lsgg. mit u. ohne $BaSO_4$ zu prüfen versucht u. gefunden, daſs die Rk. in der Flasche mit $BaSO_4$ schneller wie in der anderen verläuft, was jedoch auf einen Säuregehalt des $BaSO_4$ zurückzuführen ist. Mit gemahlenem Baryt verläuft die Rk. in beiden Flaschen gleich schnell. Aus der Tatsache, daſs bei dem S.-haltenden Vers. zuletzt ein geringer H-Ionenrückgang bemerkbar ist, folgert Vf., daſs in der Lsg. nur ein kleiner Teil Hydroxyd als Verb., der gröſsere als Kolloid vorhanden ist. Einen S.-, resp. Basenzusatz, der die B. des Kolloids begünstigt, nennt Vf. „Kolloidalisator“. Durch eine theoretische Betrachtung, die sich auf den 2. Hauptsatz stützt, kommt Vf. zu dem Resultat, daſs die Altersform sowohl durch SS., wie durch Basen weniger angegriffen sein kann, als die Anfangsform, ebenso Hydrogel schwerer angreifbar als Kolloid. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 39—53. 23/6. [6/4.] Berlin. Pharmakol. Inst.) MEUSSER.

G. Adolph, *Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride mittels des Glockenverfahrens.* Polemik gegen O. STEINER (cf. S. 13). Vf. zeigt, daſs STEINER gegen die Arbeit des Vfs. (Z. f. Elektrochemie **7**. 581; C. **1901**. I. 1258) u. andere nichts wesentlich Neues gebracht und manche frühere Arbeit nicht erwähnt hat. Aus den Verss. des Vfs. mit C- und Pt-Elektroden kann nur auf einen graduellen, nicht auf einen grundsätzlichen Unterschied der Wirkung des Elektrodenmaterials geschlossen werden. (Z. f. Elektrochemie **10**. 449—50. 8/6. [11/5.] Ammendorf.) W. A. ROTH-Berlin.

D. Gernez, *Über die gelbe und rote Varietät des Thallojodids und die Bestimmung des normalen gegenseitigen Umwandlungspunktes.* Die gelbe Modifikation kann mit ihrer Farbe in einem falschen Gleichgewichtszustand, in einer sogen. *kristallinischen Überhitzung*, über den n. Umwandlungspunkt hinaus bestehen bleiben. Ebenso kann die rote Modifikation ihre Kristallform u. ihre Farbe behalten, wenn

man sie von einer Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes bis zum Kp. der fl. Luft abkühlt; sie befindet sich dann gleichfalls in einem falschen Gleichgewichtszustand, in der sog. *kristallinischen Überschmelzung*. Die Verzögerung der Umwandlung in dem einen oder anderen Sinne kann sehr lange dauern, wenn die Körner des Jodids, welche die innere Fläche der Röhre bedecken, isoliert sind, oder wenn sie durch langsame Sublimation der geschmolzenen M. auf der Glaswandung abgelagert worden sind, besonders wenn sie die Teilchen der bei der Versuchstemperatur beständigen Form nicht berühren. — Schmilzt man gelbes Jodid in einer dünnen, engen Glasröhre zusammen und erhitzt es bei langsam ansteigender Temperatur, so bleibt auf Zusatz eines Körnchens der roten Modifikation die gelbe Farbe so lange unverändert bestehen, als der Umwandlungspunkt noch nicht überschritten ist. Sobald jedoch die Temperatur über den Umwandlungspunkt hinaus gestiegen ist, wächst die rote Modifikation in die gelbe M. hinein; läfst man alsdann die M. langsam erkalten, so dringt die gelbe Modifikation ihrerseits in die roten Kristalle hinein. Auf diese Weise wurde der n. Umwandlungspunkt als nahe bei 168° liegend bestimmt, während er von HEBBERLING zu 190° angegeben wird. (C. r. d. l'Acad. **138**. 1695—97. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

U. Thomas, *Über das Thallonitrat und -nitrit*. Thallonitrat zers. sich langsam bei 300°, rasch bei 450° in kristallinisches Sesquioxyd u. N_2O_3: $2TlNO_3 = N_2O_3 + Tl_2O_3$. Daneben entwickeln sich geringe Mengen von O u. N. Dieser O dürfte z. T. durch eine Zers. des Nitrats in Nitrit u. O, z. T. zusammen mit dem N durch Zers. dieses Nitrits im Sinne der Gleichung: $2TlNO_3 = Tl_2O + N_2 + O_3$ entstanden sein. Gleichzeitig bemerkt man bei jedem Erhitzen des Nitrats, und zwar bereits bei 300° eine Verflüchtigung von unzers. Thallonitrat. — Thallonitrit zers. sich nur in geringem Masse nach der eben erwähnten Gleichung; in der Hauptsache zerfällt es in Tl_2O und N_2O_3. Die Beständigkeit dieses Nitrits scheint demnach eine geringere zu sein als diejenige des Kaliumnitrits. — Das bei der Zers. des Thallonitrats entstehende kristallinische Sesquioxyd Tl_2O_3 besteht aus mkr. rhombischen Prismen oder hexagonalen Kristallen. Einige der Rhomboeder zeigen die Modifikationen des natürlichen Oligist; Mischkristalle von Eisen- und Thalliumoxyd liefsen sich nicht gewinnen. Die D. des Thalliumsesquioxyds wurde zu annähernd 10 (9,95, 9,97, 9,99) bestimmt, während sie von LEPIERRE u. LACHAUD zu 5,56 angegeben wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1697—99. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Rohland, *Reaktionsfähigkeit des Calciumsulfats in kolloidalen Stadien*. A. MÜLLER findet die Ursache, dafs in kolloidhaltigen Lsgg. keine sichtbaren Ndd. ausfallen, u. dafs organische Kolloide die Goldteile der roten Lsg. vorm Ausfallen schützen darin, dafs die Erhöhung der inneren Reibung vor der Wirkung der Schwerkraft oder kapillarelektrischer Wirkungen schützt. Das Hemihydrat des Calciumsulfats geht in Gelatinelsg. zwar, wenn auch verzögert, in das Dihydrat über, aber die Erhärtung bleibt aus. Hiernach scheint die Erhärtung nicht ausschliefslich durch Verfilzung der Kristalle veranlafst zu werden. Der Erhärtungsvorgang ist der B. einer verd. festen Lsg. des Kristallisations-, Konstitutions- oder „diluten" W. zuzuschreiben. Ein Beweis hierfür liegt darin, dafs der Erhärtungsprozefs des Dihydrats in Gelatinelsg. ausbleibt, weil die gegenseitige molekulare Durchdringung der Komponenten, wie sie für feste Lsgg. notwendig ist, nicht stattfinden kann. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 182—84. 23/6. [3/5.] Stuttgart. Technolog. Inst. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Siegfried Grünauer, *Darstellung von reinem geschmolzenen Zinkchlorid und seine Elektrolyse*. Reines, wasserfreies $ZnCl_2$ ist Bedingung zu einer glatt ver-

laufenden Elektrolyse; auf dessen zweckmäßiger Darst. hat Vf. zuerst sein Augenmerk gerichtet. Die Versuchsanordnung für die Elektrolyse ist die gleiche wie die von HELFENSTEIN, ein V- und Cylindertrog. Elektroden sind Kohlestäbe; Temperaturen werden mit einem Thermoskop bis auf 5° abgelesen. Die gut elektrolysierbaren $ZnCl_2$-Sorten des Handels geben zu Anfang der Elektrolyse heftige W.-Dampf.-Entw., dann dicke, weiße Nebel, an der Anode Gase von stechendem Geruch, an der Kathode entzündbare. Die Elektroden verschmieren nicht, und Zn-Abscheidung beginnt bald. Der nach Stromunterbrechung ausgegossene Elektrolyt erstarrt zu vierstrahligen Kristallen. Solche $ZnCl_2$-Sorten schmelzen bei 290°, werden durch W. nicht hydrolysiert und sind weniger hygroskopisch als die schlecht elektrolysierbaren. Dazu gehört das Zincum chloratum von MERCK. Dieses schm. schwerer, schäumt stärker u. gibt fast farblose Schmelze. Sofort nach Stromschluß beginnt Zinkabscheidung; an der Anode hört man eigentümliches Krachen. Die Schmelze wird immer dunkler, und schließlich hört die kathodische Gas-Entw. auf. F. von diesem $ZnCl_2$ ist 340°. Die ersteren enthalten Salmiak. Das schlecht elektrolysierbare, wasserhaltige, also basische, das gut elektrolysierbare, salmiakhaltige Präparat werden hinsichtlich ihres Verhaltens im Vorstadium als basisch oder sauer bezeichnet. Das basische Stadium ist durch die Trübung des Bades gekennzeichnet. Es wurden zunächst Mischungen von reinem $NH_4Cl : ZnCl_2$ im Verhältnis 1 : 11 u. umgekehrt untersucht, nachdem der Gehalt des käuflichen zu 3,23% NH_4Cl festgestellt war. Äquimolekulare Schmelzen lassen sich zwar leidlich gut elektrolysieren, aber das Vorstadium dauert zu lange, und Zn als Regulus wird erst sehr spät abgeschieden. FF. einiger Mischungen sind 11 Mol. $ZnCl_2$ 1 Mol. NH_4Cl = 290°; 8 Mol. $ZnCl_2$ + 4 Mol. NH_4Cl 220°; 6 Mol. $ZnCl_2$ + 6 Mol. NH_4Cl 175°; 3 Mol. $ZnCl_2$ + 9 NH_4Cl 335°. Alle diese Mischungen haben aber ein zu langes saures Vorstadium. Auch Präparate, die durch Eindampfen mit konz. HCl gewonnen waren, bewährten sich nicht. Schließlich wurde versucht, durch gasförmigen HCl die Entwässerung zu erreichen. Aber die Resultate befriedigten auch dann nicht. Nach der Elektrolyse zeigten alle Präparate nur noch einen sehr geringen Gehalt an NH_4Cl.

Bei der Unters. der bei der Elektrolyse entweichenden Gase zeigte sich, daß bei 2 Amp. durch 2 Stunden sich 4,867 g Cl zu wenig Stromausbeute ergaben. NH_3 und CO fanden sich nicht unter den Anodengasen. Es wurde bei dem gut elektrolysierbaren $ZnCl_2$ im sauren Vorstadium festgestellt, daß zunächst HCl und dann erst Cl allmählich entwickelt wurde. Meßbare Sauerstoffmengen sind ebenfalls vorhanden. Stickstoff scheidet sich in beträchtlichen Mengen aus. An der Kathode wurde kein NH_3 bemerkt, dagegen reichlich H_2 entbunden. Ein besonders gut elektrolysierbares Präparat wird durch NH_4Cl-Zusatz nicht gewonnen. Sucht man reines $ZnCl_2$ durch HCl für die Elektrolyse geeigneter zu machen, so sieht man auch dabei keinen Erfolg. Verss. mit $PbCl_2$ gaben die Erscheinung der Metallnebel. Nun wurde reines $ZnCl_2$ mit gasförmiger HCl behandelt, um alles W. zu entfernen. Ein solches Präparat hatte nur ein kurzes Vorstadium, und die Abscheidung von Zn setzte sogleich ein. Die Entwässerung wird in einem schwerschmelzbarem Reagierrohr vorgenommen, in dem man auch dann elektrolysierte. Während der Entwässerung durch HCl-Gas ist es notwendig, in dem Augenblick, wo der Übergang aus dem festen in das flüssige Stadium eintritt, schnell zu erhitzen, da sonst zuviel HCl eingeschlossen bleibt. Bei 40 g $ZnCl_2$ ist die Rk. in 75 Minuten sicher zu Ende. F. ist 365°. Eine teilweise Entwässerung wird auch durch CO_2 erreicht. Die benutzten Kohlenstäbe müssen in Trockenkasten bei 300—350° getrocknet werden. Das Entwässerungsverfahren kann auch auf unreine $ZnCl_2$-Laugen Anwendung finden. Zur Messung der Stromausbeute benutzte Vf. das V-Rohr als Cylinderrohr und fand bei 0,5 Amp. 22,89%, bei 3 Amp. 75,96%,

bei 1,5 Amp. 70,41 %. Bei 532° war die Ausbeute 79,74 %, sie sinkt mit Temperatursteigerung. Ist der Elektrolyt durch Eisen verunreinigt, so gelingt die Reinigung davon nur sehr langsam. Arsen geht schon bei der Entwässerung mit HCl weg. Wie LORENZ beobachtet hat, wächst die Stromausbeute bei Ggw. von Alkalichloriden. Vf. untersuchte, ob im Falle des $ZnCl_2$ der gleiche Vorteil sichtbar wird. Die Ausbeute wuchs mit wachsender Stromdichte bis zu 2 Amp. und ist höher als bei reinem $ZnCl_2$. Wendet man niedrige Temperatur und hohe Stromdichte an, so kann man die von R. LORENZ zuerst beobachteten Metallnebel bei der Elektrolyse des $ZnCl_2$ besonders gut sichtbar machen, so daſs Vf. sie photographisch reproduzieren konnte. Bedingung ist, daſs Zn als Regulus genügend abgeschieden ist. (Z. f. anorg. Ch. **39**. 389—76. 13/5. [27/2.] Zürich. Electr. chem. Lab. d. Polyt.)

MEUSSER.

C. Le Rossignol und **C. T. Gimingham**, *Geschwindigkeit der Abnahme der Thoriumemanation.* Eine genaue Unters. hat ergeben, daſs die Emanation des Th nicht, wie RUTHERFORD angibt, in 60 Sekunden, sondern im Mittel in 51,5 Sekunden auf den halben Wert sinkt. (Philos. Mag. [6] **8**. 107—10. 1/7. London. Univ. College. Physical Lab.)

MITTASCH.

Herbert N. Mc Coy, *Das Entstehen des Radiums.* Im Gegensatz zu den temporäraktiven Körpern, UrX, ThX, Radiumemanation und Polonium, die unter Aktivitätsverlust direkt oder in Stufen in inaktive Substanzen übergehen, bezeichnet man Ra, Th und Ur häufig als dauernd aktiv. Doch ist bei diesen Körpern wahrscheinlich nur die Zerfallsgeschwindigkeit geringer. Direkt ist die Permanenz der Radioaktivität nicht bewiesen. Da die ausgesandten Strahlen zum Teil materieller Natur sind, kann die Radioaktivität auch hier nur eine Begleiterscheinung einer Umbildung oder Zers. von Materie sein, also keine konstante Gröſse. Der Zerfall von Th in ThX, von Ur in UrX, von Ra in Ra-Emanation muſs eine Rk. erster Ordnung sein. Der Aktivitätsverlust von konstant u. temporär aktiven Substanzen gehorcht denselben Gesetzen. Ra verliert nach RUTHERFORD im Jahr $^1/_{1000}$ seiner M., Th ein Tausendmillionstel. Danach würde das Ra in einer kurzen geologischen Periode verschwinden können, oder es müſste dauernd von einer sich viel langsamer zersetzenden Substanz produziert werden. — In einer Reihe von nicht umkehrbaren Prozessen erster Ordnung ist im Falle des Gleichgewichts die M. jedes Prod. konstant, wenn die M. der ursprünglichen Substanz konstant ist. Zersetzt sich A in B mit der Geschwindigkeit K_a, B in C mit der Geschwindigkeit K_b, so ist zur Zeit t die M. von $B = \frac{K_a}{K_b} A (1-e^{-K_b t})$. Durch ein ähnliche Gleichung haben RUTHERFORD und SODDY die zeitliche Änderung der Aktivität von Th-Präparaten dargestellt. Die Zeit, die irgend ein Prod. zur Erreichung eines praktischen Maximums erfordert, ist der Schnelligkeit seiner Zers. umgekehrt proportional. Zersetzt sich ein Prod. weit schneller als die Muttersubstanz, so wird praktisch ein Grenzwert erreicht, und man kann die Zeit, die zur Erreichung des Maximums nötig ist, berechnen. Vf. berechnet, daſs der Betrag an Ra sein Maximum in allen Erzen erreicht hat, die mehr als 5000 Jahre als sind; dann müſste sich zwischen dem Gehalt an Muttersubstanz (Ur?) und an Ra ein konstantes Verhältnis herausgebildet haben. Die totale Aktivität jedes natürlichen Uranerzes müſste dann dem Ur-Gehalt direkt proportional sein. Das findet Vf. in der Tat an Erzen u. an künstlichen Ur-Verbb. Doch ist der „Aktivitätskoeffizient" aller Erze über 5-mal gröſser als der der reinen Salze, weil die Erze neben Ra auch die intermediären u. Zers.-Prodd. enthalten. — Vf. bestimmt die Zeit, die nötig war, um ein Al-Blattelektroskop von 205 auf 115 Volt zu entladen (Genauigkeit der Messung ca. 2 %). — Die Analysenmethode des Carnotits, eines Kaliumuranvanadats, wird vom Vf. folgender-

maſsen umgeändert: aus einer schwach sauren Lsg. von Urannitrat fällt kein Ur beim Zusatz von viel $HgNO_3$ und Kochen, wohl aber das Vd als Merkurovanadat. In der so vom Vd u. durch H_2S vom Hg befreiten Lsg. bestimmt Vf. das Ur titrimetrisch. Der Aktivitätskoeffizient von 12 Uranmineralien verschiedener Herkunft, deren Urangehalt zwischen 71 und 1,6% liegt, schwankt nur zwischen 19 und 24 (Mittel 22), während reine Uranpräparate 3,9 ergaben. Wahrscheinlich ist der Ra-Gehalt aller Uranerze dem Urangehalt direkt proportional, und ist das Ra eines der succesiven Zers.-Prodd. des Ur: Ur ⟶ UrX—Ra ⟶ RaEm ⟶ EmX ⟶ He. Da sich UrX, RaEm und EmX sehr rasch zersetzen, ist ihre Menge relativ zu der des Ra sehr klein. Das stets in Uranerzen gefundene He ist ein Beweis für die Annahme der obigen stufenweisen Zers. Der He-Gehalt hängt von der Diffundierbarkeit des Erzes ab, braucht also dem Ra-Gehalt nicht proportional zu sein. Aus den Aktivitätskoeffizienten von Ur-Erzen und -Präparaten und der Aktivität des Ra und Ur schliefst Vf., dafs in den Erzen auf ca. 300000 Teile Ur ein Teil Ra enthalten ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2641—56. 9/7. [Mai]. Chicago. Univ.)

W. A. Roth-Berlin.

A. Thiel, *Indium*. Das Metall fand sich als Begleiter von Fällkupfer zu ungefähr 0,13%, noch ergiebiger und zugänglicher im Rauche der Clausthaler Hütte zu ca. 0,2%. Diese Quelle versiegte aber bald. Bei den Verss., In rein aus Oxyd durch Reduktion mit H_2 darzustellen, zeigte sich die früher beobachtete Blaufärbung der Flamme des entweichenden H_2. Da beim Auflösen von In in Säuren keine derartige Flammenfärbung sichtbar wird, ist der Gedanke, Indiumwasserstoff verursache die Farbe, ausgeschlossen. Plausibler erscheint die Annahme, dafs Indiumoxydul als heterogene Beimischung die Farbe bedingt. Die erste Reinigung geschah durch Elektrolyse. Dazu wurden in HNO_3 Cu, Pb, Sb zuerst herauselektrolysiert u dann nach Überführung in Sulfat In in mehreren Fraktionen mit 5 Volt Spannung abgeschieden. Atomgewichtsbestst. erwiesen jedoch noch Verunreinigungen z. B. durch Cd. Diese liefsen sich zum Teil durch chemische Rkk. beseitigen. Die Abscheidung des von neuem gel. H_2SO_4 sauren In fand nun an einer nur 1—5 mm eintauchenden silbernen Spitzenelektrode statt, so dafs das sich abscheidende In schliefslich die Kathode bildete, und ein glänzender In-Baum in den Elektrolyten hineinragte. Die ermittelten Atomgewichte waren aber immer noch sehr schwankend. Die weitere Reinigung von Eisen gelingt noch einigermafsen sicher durch die Methode, die auf die verschiedene Löslichkeit der Sulfide begründet ist. In-Salze geben in schwach H_2SO_4-haltiger Lsg. mit H_2S gelbes InS. Zur weiteren Reinigung ist aber eine andere Methode vorteilhafter (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 175—76; C. **1904**. I. 570). Atomgewichtsbestst. hat Vf. nach mehreren Methoden ausgeführt.

1. Metall in Oxyd. Das Metall wurde im Platintiegel in HNO_3 gel. und die Lsg. auf dem Wasserbad eingedampft. Später mufste direkt mit dem Bunsenbrenner erhitzt werden, um W. und Dämpfe von Säuren gänzlich auszutreiben. Das endgültige Glühen geschah im Widerstandsofen. Das Oxyd war gelbbraun, zeigte nadelartige Aggregate und war hygroskopisch. Gewichtskonstanz trat nicht ein, wie sich später zeigte, wegen Flüchtigkeit des Indiumoxyds. 800—850° ist eine Temperatur, bei der die Verflüchtigung noch gering ist, jedoch reicht sie wieder nicht aus, wenn gröfsere Mengen Substanz in reines Oxyd verwandelt werden sollen. Die Atomgewichte nach dieser Methode schwanken von 113,42—114,93.

2. Vf. entschlofs sich zu einer anderen Methode durch Synthese von Halogenverbb. Nicht zum Ziele führte die Darstellung von Dichlorid aus Metall und gasförmiger HCl, und die von Trichlorid aus W. und HCl und Metall. Auch die Verwandlung des Metalles in Jodid gab ein zu hohes Atomgewicht, weil vielleicht Verlust von J stattfand.

3. Schliefslich sollte die Analyse von Halogenverbb. zum Ziele führen. Ge-

reinigtes Trichlorid sollte unter Luftabschluſs gewogen u. sein Cl-Gehalt ermittelt werden. Schon STAS hat dazu volumetrische Methoden verwandt, weil gröſsere Mengen gefälltem AgCl leicht Mutterlauge einschlieſsen könnten. Vf. fällte mit einem sehr kleinen berechneten Überschuſs von $AgNO_3$-Lsg., dadurch konnte die in den Nd. gehende Menge von $AgNO_3$ nur sehr klein, auch das ausgefällte überschüssige gewogene AgCl nicht stark verunreinigt sein. Zur Darst. des Trichlorids wurde Metall in HCl in Dichlorid übergeführt, indem es in einem Glasrohr auf einem Porzellanschiffchen im HCl-Strom erhitzt wurde, schlieſslich so stark, daſs alles aus dem Schiffchen heraussublimierte, während verunreinigendes Eisen zurückblieb. Nun brachte Vf. nach Entfernung des Schiffchens den App. in einen Heizschrank und leitete bei 300—350° Cl darüber, wodurch das Dichlorid in das Trichlorid überging und in die Vorlage hinübersublimiert werden konnte. Die Vorlage wurde nach dem Erkalten gewogen, das Indiumchlorid gel. und die Vorlage zurückgewogen. Alsdann wurde mit $AgNO_3$ das Cl gefällt und durch Goochtiegel abfiltriert. Im Filtrat schied Vf. dann das Ag durch 10 ccm 2 n.-HCl ab u. sammelte es sorgfältig im gewogenen Kölbchen. Das Atomgewicht des In aus vier einwandsfreien Bestst. ist 115,05 ± 0,02. Da das $InCl_3$ sehr hygroskopisch ist, wurden die Volumengewichtsbeststt. durch Gaswägungen gemacht (s. Orig.). Das Volumengewicht von $InCl_3$ ist demnach 4,0. Die Best. mit Tribromid wurden analog vorgenommen und führten zu dem weniger sicheren Atomgewicht 114,81 ± 0,07, die mit Trijodid scheiterten.

Beiträge zur Kenntnis des In und Verbb. In-Metall kristallisiert regulär, ist weich, läſst sich mit dem Finger deformieren, zu Draht ausziehen, hat D. 7,12 (13°:4°) u. F. 155° ± 1. Das Hydroxyd bildet kolloidale Lsgg. mit NH_3 u. $NH(CH_3)_2$. Graphische Eintragung lehrt, daſs frisch dargestelltes leichter flüchtig als älteres öfter erhitztes ist. Die Farbe des Oxyds erinnert an die von Cl, es ist immer in verd. h. H_2SO_4 l. Durch Erhitzen in H_2S geht es in scharlachrotes Sulfid über; die Rk. ist umkehrbar. Gefälltes Sulfid ist nach Glühen und Zerreiben hellbraun. Schmilzt man In mit S bei 500° und unter Luftabschluſs, so entsteht eine kompakte M., die kristallisiertem Jod ähnlich sieht. Ein Teil bildete Kristalle von zinnoberroter Farbe. Sulfidpulver im H_2 erhitzt, wird schwarz, gibt schwarzes und braunes Sublimat und hinterläſst metallisches In im Rückstand. Im Sublimat scheint In_2S, *Indiumsulfür*, vorhanden zu sein. Wegen der Halogenverbb. vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 175—76; C. **1904**. I. 570—71. An Leitfähigkeitsmessungen mit $InCl_3$ erkennt man das Fortschreiten der Hydrolyse mit der Verdünnung. Wegen des elektromotorischen Verhaltens vergl. auch Z. f. anorg. Ch. **39**. 119—20; C. **1904**. I. 1060. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 280—336. 8/7. [30/5.] Münster i. W. Chem. Inst. der Univ.) MEUSSER.

Alvin J. Cox, *Basische Quecksilbersalze.* Auf Grund der Phasenregel sind die Salze identifiziert worden. Die S.-Konzentration hat Vf. durch Titration mit 0,05 n. KOH gegen Phenolphtaleïn ermittelt. Die Hydrolysierung fand im Thermostaten bei 50° durch Schütteln statt, indem eine abgewogene, analysierte Salzmenge mit verschiedenen Mengen an W. in die Flasche hineingegeben wurde. Die Resultate der einzelnen Verss. finden sich im Original tabellarisch. Beim *Merkurichromat* geht die Hydrolyse ziemlich langsam von statten und endet mit der B. des Salzes $3HgO \cdot CrO_3$. Der Versuch, das Gleichgewicht aus HgO u. $CrO_3 \cdot H_2O$ herzustellen, führte zu dem gleichen Resultate. Die Hydrolyse des Bodenkörpers wächst stark mit der Temperatur. Das *basische Merkurichromat*, $3HgO \cdot CrO_3$, ist ein dunkelrotes Pulver. Das basische Salz fordert wegen der Hydrolyse zum Gleichgewicht eine saure Lsg. Die früher noch angeblich isolierten basischen Salze sind als Gemische von neutralem mit basischem und von basischem Salze mit HgO anzusehen. Läſst

man Kaliummonochromat auf Merkurisalze einwirken, so entsteht ein basisches Salz, nicht mit HgO, dagegen bildet sich immer das basische Chromat, wenn Kaliumbichromat in Anwendung kommt, d. h. es wird die Gleichgewichtskonzentration 0,000134 des CrO_3 erreicht, die das Auftreten des basischen Salzes bedingt. — Das neutrale *Merkurinitrat* ist aufserordentlich l. in W. Auch mit diesem Salze erreichte Vf. das Gleichgewicht von beiden Seiten und fand das basische Salz $3HgO \cdot N_2O_5$ als schweres weifses Pulver. Das basische Salz wird von einer gewissen Säurekonzentration = 0,0754 n. KOH weiter zers. unter B. von HgO. Die Gleichgewichte sind:

$$3Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O + H_2O \rightleftharpoons 3HgO \cdot N_2O_5 + 4HNO_3.$$

$$3HgO \cdot N_2O_5 + H_2O \rightleftharpoons 3HgO + 2HNO_3.$$

Bei 25° stehen neutrales und basisches Salz im Gleichgewicht mit einer Lsg., die 18,715 n. ist in Bezug auf NO_3; bei 15° ist der Wert 17,93 n. NO_3. Für das Gleichgewicht zwischen HgO u. basisches Salz sind die Werte bei 50° = 0,284 n., bei 25° = 0,159 n., bei 15° = 0,136 n. Die Grenzen des basischen Salzes $3HgO \cdot N_2O_5$ sind gegeben bei 25° durch 18,715 n. und 0,159 n., bei 15° durch 17,930 n. u. 0,136 n. NO_3. — *Merkurisulfat.* Die Unters. wurde den früheren analog vorgenommen. Das basische Salz ist schweres citronengelbes Pulver der Zus. $3HgO \cdot SO_3$ und entsteht auch aus HgO und $Fe_2(SO_4)_3$, dessen durch Hydrolyse freigegebene H_2SO_4 eine Mindestkonzentration von 0,00065 haben mufs. Die Säuregleichgewichtskonzentration für das Neutralsalz ist 6,87 n. — *Quecksilberfluorid*, HgF_2, bildet kein basisches Salz. Die Verss. mufsten in Guttapercha-, resp. Platinflaschen angestellt werden. JAEGER hat schon früher gefunden, dafs die Löslichkeit des HgO in verd. H_2F_2 proportional der Säurekonzentration ist. Es hat sich aber gezeigt, dafs die Geschwindigkeit der Rk. $HgO + H_2F_2 \rightleftharpoons HgF_2 + H_2O$ sehr klein ist. Bei verd. H_2F_2-Lsgg. ist das Verhältnis „berechnet : gefunden" den Löslichkeiten von $HgO : HgF_2$ gleich.

Hinsichtlich der Fähigkeit, basische Salze zu bilden, scheint zwischen Merkuri- und Merkurosalzen keine Beziehung zu bestehen. Vom Merkuronitrat existieren zwei basische Salze, ein weifses mit 81,8% Hg u. ein gelbgrünes mit 86,15% Hg. Beide sind wasserhaltig, u. jenes entspricht der Verb. $5Hg_2O \cdot 3N_2O_5 \cdot 2H_2O$; es verändert sich beim Erhitzen in $5Hg_2O \cdot 3N_2O_5$. Das gelbgrüne Salz hat wahrscheinlich die Formel $3Hg_2O \cdot N_2O_5 \cdot 2H_2O$. Da in einer Tabelle die Lösungskonzentration nicht proportional der Verdünnung variiert, so existiert vielleicht noch ein anderes basisches Salz. Auch bei 12° trat ein Salz von gelber Farbe auf, dessen Formel indessen nicht bestimmt wurde. — Vom *Merkurosulfat* existiert nur das neutrale u. das von GOYY untersuchte $Hg_2O \cdot HgSO_4 \cdot H_2O$. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 146—81. 23/6. [27/3.] Breslau. Anorg. u. phys.-chem. Abt. d. Chem. Univ.-Lab.) MEUSSER.

Joachim Hausmann, *Niederschlagsbildung in Gallerten.* Im Anschlufs an Verss. von LIESEGANG über die Nd.-B. durch Diffusion von z. B. Ammoniumdichromat in $AgNO_3$-haltende Gelatine untersucht Vf., ob dieselben Erscheinungen, schichtenweise Ablagerung der gebildeten Salze, auch in allen ähnlichen Fällen eintritt. In den ersten Verss. studierte er den Einfluss verschiedener Gelatinemengen, indem er die Gelatine mit konstantem $AgNO_3$-Gehalt in offene Röhrchen brachte u. diese nach dem Erstarren in Papierröhren mit der füllenden Lsg. stellte. Immer findet geschichtete Abscheidung statt. Die Entfernung der Schichten nimmt nach oben hin ab. Mit Silberdichromat entstehen scharf begrenzte Schichten in brauner Farbe, dazwischen liegt helle Substanz, aus der sich nach einiger Zeit sekundär

neue braune Ringe bilden. Vorläufig liefs sich keine Gesetzmäfsigkeit über die Entfernung der einzelnen Schichten voneinander auffinden. Allgemein sind aber bei gleichem Gehalt die Ringe um so enger aneinander gelagert, je konzentrierter die Gelatine ist. Beim *Silberchlorid* aus Silbernitratgelatine und KCl werden die Schichten als Ränder im Röhrchen sichtbar, nachdem diese Gelatine herausgeschmolzen ist. Beim *Silberbromid* treten sie vereinzelt oberhalb eines dichten Nd. auf. Auch beim *Silberjodid* werden sie sichtbar. — *Silberrhodanid* setzt unten und oben einen dichten Nd., in der Mitte eine Anhäufung kleiner Körner ab. Bei dünneren Lsg. bilden sich die bekannten Ringe. — *Silberjodat* gab Schichten aus kleinen Kristallen. — *Silberorthophosphat* ist sehr lichtempfindlich u. zeigt unregelmäfsige Schichtung. — *Silberpyrophosphat* hat Schichten mit dichten Salzabscheidungen. — *Bleichlorid* verhält sich ähnlich. — *Bleijodid* scheidet gelbe und weifse Schichten ab. — *Bleisulfat* ist weifs. — Beim *Quecksilberjodür* beobachtet man gelbe und rote Schichtfarben in Abwechslung. — Bei *Kupferrhodanür* treten schmutziggraue Ringe auf. — Von *Kupferhydroxyd* befand sich unten eine violette Lsg., oben sieben schmale, lasurblaue Streifen. — Bei den Sulfiden wurde kolloidale Abscheidung beobachtet, wenn Schwefelnatrium, dagegen kompakte Ndd., wenn gelbes oder farbloses Schwefelammonium benutzt wurde. Vf. untersuchte die Erscheinungen beim *Bleisulfid*, das eine schwarze Schicht mit folgender weifser, aus aneinander gelagerten Scheiben bestehend, ergab, — des *Quecksilbersulfids* mit besonders eigenartiger Anordnung, — *des Eisensulfids*, — *Silbersulfids*, — *Kupfersulfids*, — *Nickelsulfids*, — *Mangansulfids*, — *Zinksulfids*, die alle die mehr oder weniger deutliche Schichtung erkennen liefsen. Keine Schichtung wurde dagegen wahrgenommen bei *Bariumsulfat*, — *Strontiumsulfat*, — *Calciumsulfat*, — *Bariumoxalat*, — *Silberoxalat*, — *Thallochlorid*, — *Thallobromid*, — *Thallojodid*. Ähnliche, doch weniger ausgeprägte Strukturen bildeten sich mit anderen Kolloiden, Agar-Agar, Stärkekleister etc., sie blieben aus bei Dextrin und Glycerin.

II. Eine Beziehung der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung zur Wanderungsgeschwindigkeit hatte LIESEGANG gefunden, indem er feststellte, dafs das Anion gleich schnell wanderte, ganz gleichgültig, mit welchem Kation es verbunden war. Vf. fand für verd. Lsgg. das gleiche Resultat mit Ausnahme von Lsgg. des $CuCl_2$ und $FeCl_3$. (Vergl. Tabelle des Originals.) In konz. Lsgg. weicht $CdCl_2$ besonders stark ab. Das gleiche Resultat zeigte sich, wenn man KCl in $AgNO_3$-Gelatine hinein diffundieren liefs. Es scheint NERNSTs Formel über die Diffusionsgeschwindigkeit hier nicht Anwendung zu finden, während sie nach VOGTLÄNDER in Agar-Agar bei 0° zutrifft. Hier hängt die Geschwindigkeit der Reaktion nur von der Wanderungsgeschwindigkeit des in die Gelatine eintretenden Ions ab. Verss. mit Thallonitrat und Silbernitrat bestätigen diese Anschauung, u. noch besser solche mit den drei Halogenen, Cl, Br. J. Hiermit ist also eine nichtelektrolytische Methode zur Best. der Wanderungsgeschwindigkeiten gegeben. Zur Sicherstellung obiger Gesetzmäfsigkeit war noch der Nachweis nötig, dafs die in gleichen Zeiten abgeschiedenen Silbermengen gleich grofs sind. Es zeigte sich, dafs in gleichen Zeiten gleich viele Molekeln AgCl, AgBr, AgJ gebildet wurden.

III. Um Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen handelt es sich bei den beschriebenen Verss., und die Bestst. der Abhängigkeit der Niederschlagshöhe von der Zeit beanspruchen ein besonderes Interesse. Vff. hat nur einen Vers. bei Zimmertemperatur mit AgCl ausgeführt. Danach sind die Quadratwurzeln aus den Steighöhen der Niederschlagshöhen proportional.

Anmerkung von Prof. **J. Traube**: Es scheint die Beziehung von Reaktionsgeschwindigkeit und Diffusionskoeffizient sich nicht nur auf heterogene Systeme zu erstrecken, u. es dürften darüber Verss. anzustellen sein, wie die Geschwindigkeits-

koeffizienten k der GULDBERG-WAAGEschen Gleichung in homogenen Systemen auf einfache Diffusionskoeffizienten zurückzuführen sind. Die obige Beziehung verdient die Beachtung der Physiologen. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 110—45. 23/6. [28/4.] Charlottenburg. Phys.-chem. Lab.) MEUSSER.

Ernst Murmann, *Über die Löslichkeit von Kupferoxyd, -oxydhydrat und -carbonat in Ätzammoniak.* Bei Herst. ammoniakal. Lsgg. von Kupferoxydhydrat beobachtete Vf., daſs sich auch bei groſsem Überschuſs an NH_3 nur ein Teil des Hydrates löste, aber sofort Lsg. eintrat, wenn man etwa die Hälfte vom Gewicht der Kupferverbind. käufliches Ammoniumcarbonat oder ein anderes Ammonsalz zufügte. Ebenso verhalten sich Cu-Oxydcarbonat. Geglühtes reines CuO, das in NH_3 swl. ist, wird auf Zusatz von Ammoniumsalzen ebenfalls erheblich leichter löslich. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 272. 15/6.) WOY.

O. Hauser und **L. Vanino**, *Wismuttetroxyd.* Da die früheren Methoden der Darst. des Bi_2O_4 ganz ungenügend waren, suchten die Vff. eine neue, die sie in der Einw. von Kaliumferricyanid in alkal. Lsg. auf Bi_2O_3 fanden nach der Gleichung:

$$\text{I. } Bi_2O_3 + 2K_3FeCy_6 + 2KOH = Bi_2O_4 + 2K_4FeCy_6 + H_2O.$$

Nebenher verläuft eine Reduktion:

$$\text{II. } Bi_2O_4 + 2K_3FeCy_6 + 2KOH = Bi_2O_3 + 2K_4FeCy_6 + H_2O + O_2.$$

I. verläuft in der Kälte sehr langsam, in der Hitze rascher und praktisch ausschliefslich, wenn Bi_2O_3 und Blutlaugensalz in stöchiometrischen Verhältnissen angewandt werden. Das Bi_2O_3 muſs vor der Verarbeitung zu Bi_2O_4 frisch hergestellt werden. Die Rk. vollzieht sich unter B. des braunen Tetroxyds in 5—10 Minuten. Das Prod. enthält 2,6—2,8 % Superoxydsauerstoff und 1—1,8 % K, das durch Waschen nicht daraus entfernt werden kann. Unter dem Mikroskop ist die Substanz einheitlich. Um das reine Bi_2O_4 zu erhalten, muſs man das Rohprod. mit 10—15 % HNO_3 kochen, und an einem Punkt, wo die rein orangegelbe Farbe auftritt, schnell durch Zusatz von W. abkühlen. Das reine Präparat, bei Zimmertemperatur getrocknet, enthält ca. $2H_2O$, bei 100° $1H_2O$. Eine höhere Oxydationsstufe, etwa Bi_2O_5, wurde nie gebildet. Bi_2O_4 hat den Charakter einer schwachen S., gibt Kali- und Schwermetallsalze. Starke Sauerstoffsäuren geben in der Hitze O-Entw., Bi_2O_4 wirkt dann als starkes Oxydationsmittel, das H_2O_2 reduziert. (Z. f. anorg. Ch. **39**. 381—86. 13/6. [25/3.].) MEUSSER.

E. Biron, *Untersuchung der Chlorostannate $Me_2^{I}SnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$ I.* Auſser den in der Literatur beschriebenen K_2SnCl_6, $(NH_4)_2SnCl_6$, Cs_2SnCl_6, $Na_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$, $MgSnCl_6 \cdot 6H_2O$, $MnSnCl_6 \cdot 6H_2O$, $CoSnCl_6 \cdot 6H_2O$, $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$, $BeSnCl_6 \cdot 8H_2O$, $CaSnCl_6 \cdot 6H_2O$, $SrSnCl_6 \cdot 8H_2O$, $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$ wurden noch Rb_2SnCl_6, $ZnSnCl_6 \cdot 6H_2O$, $FeSnCl_6 \cdot 6H_2O$ u. $SrSnCl_6 \cdot 4H_2O$ dargestellt. Anstatt des von CHASSEVANT beschriebenen $Li_2SnCl_6 \cdot 8H_2O$ konnte nur $Li_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$ erhalten werden. Doppelverbb. von $SnCl_4$ und $BaCl_2$, $CdCl_2$, $CuCl_2$, AgCl, $PbCl_2$ und TlCl konnten nicht erhalten werden. Die Chlorostannate sind vollständige Analoga der Chloroplatinate, was bei der Beurteilung der Struktur dieser Verbb. in Betracht zu ziehen ist. Ca erscheint in Form des Chlorostannats und Chloroplatinats als Verbindungsglied zwischen der Mg-Gruppe (Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) und Be-Gruppe (Be, Sr, Ba). — Zinnchlorwasserstoffsäure ist eine viel weniger beständige Verb. als Platinchlorwasserstoffsäure. Dementsprechend ist auch der Komplex in den Chlorostannaten weniger beständig als in den Chloroplatinaten. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 489—518. 16/6. St. Petersburg. Univ.-Lab.) LUTZ.

G. Tammann, *Einfluſs des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinns und des Wismuts.* Da Wismut sich beim Schmelzen wie Eis zusammenzieht, so konnten allotropische Modifikationen, wie beim Eis, existieren. Der Einfluſs des Druckes auf den F. bei Bi und Sn läſst sich nicht so leicht ermitteln, wie bei niedriger schmelzendem Hg, K, Na, da es nicht leicht ist, gröſsere druckfeste Gefäſse auf Temperaturen von 260° zu erhitzen, ohne daſs sie um 0,01° schwanken. Vf. verfuhr folgendermaſsen. Er schmolz das Metall in einem kleinen, aus Glimmerblättchen bestehenden, mit Eisen als Heizdraht umwickelten Öfchen elektrisch innerhalb eines mit Ricinusöl gefüllten Druckgefäſses und bestimmte die Abkühlungskurve, die Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit, mit Hilfe eines in der Mitte liegenden Thermoelements. Bei Sn wird mit steigendem Druck F. zu höheren Temperaturen, bei Bi umgekehrt verschoben. Während der Abkühlung des letzteren sank die Temperatur in ca. 15 Sekunden um 20° und stieg in 10 Sekunden auf ein Maximum, auf den sie sich ebenso lange hielt, und sank in derselben Zeit um 1—2° und dann schnell. Die Unterkühlungsfähigkeit änderte sich mit dem Druck zwischen 1—3000 kg nicht merklich. Nach Verss., bei denen die Wandstärke des das Thermoelement schützenden Porzellanrohres 0,5 mm betrug, ergab sich die Änderung der Schmelztemperatur in Graden für kg Druck: qcm in Klammern. 3,9° (965), 8° (1975), 9,6° (2420), 10,6° (2860), und ist berechenbar nach der Gleichung:

$$\Delta_t = -0{,}00386\ (p-1).$$

Beim Zinn trat bis 2000 kg keine Unterkühlung ein, und die Temperatur hielt sich 30 Sekunden lang unverändert. F. wurde hier mit sinkender und fallender Temperatur festgelegt. Die Werte in obiger Schreibweise sind: 6,75° (3000), 5,28° (2300), 2,87° (1255), 0,94° (490). $\Delta_t = +0{,}00216\ (p-1)$. In einer weiteren Tabelle ist für fünf Metalle der Einfluſs des Druckes 1 kg/qcm in Graden — wie er experimentell gefunden und nach der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel berechnet ist — zusammengestellt. Die Werte sind, die berechneten in (), $dT:dp$ für Hg 0,0054 (0,0059); K 0,0146 (0,0143); Na 0,0076 (0,0079); Sn 0,0022 (0,0033); Bi 0,0039 (0,0033) in guter Übereinstimmung, nicht bei den 2 letzten. Bei K kann die Krümmung der Schmelzkurve wiedergegeben werden durch die Gleichung:

$$t = 59{,}5 + 0{,}0146\ p - 7{,}10^{-7}\ p^2.$$

(Z. f. anorg. Ch. **40**. 54—60. 23/6. [23/3.] Göttingen. Lab. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

Peter Klason, *Zur Darstellung von Kaliumplatinchlorür.* (Arkiv för Kemi **1**. 201—2. — C. **1904**. I. 1326.) MEUSSER.

S. C. Laws, *Magnetische Susceptibilität der Legierungen von Wismut u. Zinn.* (Vgl. Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. III. 179; C. **1903**. II. 1309.) Von den Versuchsresultaten sei hier nur das allgemeine Ergebnis mitgeteilt, daſs die Zufügung von Sn zu Bi oder zu einer Legierung von Bi u. Sn von einer Herabsetzung der diamagnetischen (und ebenso der übrigen physikalischen) Eigenschaften des Metalles begleitet ist; diese Erscheinung tritt namentlich dann deutlich hervor, wenn die Menge des Sn noch sehr klein ist; in allen Fällen ist die magnetische Susceptibilität von der Stärke des magnetischen Feldes unabhängig. Zufügung von Bi zu reinem Sn wirkt nur allmählich verändernd, in dem Sinne, als ob es sich um einfache Mischung der zwei Bestandteile handelte. (Philos. Mag. [6] **8**. 49—57. 1/7. [26/4.] Cavendish Lab.) MITTASCH.

Hector Pécheux, *Über die Legierungen des Aluminiums mit Wismut und Magnesium.* Aluminium-Wismutlegierungen. Homogene Legierungen lieſsen

sich erst bei einem Gehalt von mehr als 70% Al gewinnen, und zwar wurden erhalten solche von 75%, D^{20}. 2,857, 85%, D^{20}. 2,79, 88%, D^{20}. 2,776 u. 94% Al, D^{20}. 2,74. Die Legierungen sind tönend, brüchig, von gleichmäfsigem Korn und schön silberweifser Farbe; ihre FF. liegen zwischen denjenigen des Al u. Bi. Sie sind bei der Temperatur des Gusses gegen trockne u. feuchte Luft beständig und werden von konz. oder verd. SS. und konz. oder verd. Kalilauge lebhaft angegriffen. Dest. W. wird in der Kälte von den Legierungen, wenn sie angefeilt worden sind, in lebhafterer und noch länger andauernder Weise zers., wie von den Aluminium-Zinnlegierungen (S. 93).

Aluminium-Magnesiumlegierungen: Zur Erzielung einer homogenen Legierung war ein Mindestgehalt von 65% Al erforderlich. Darstellen liefsen sich Legierungen von 66%, D^{21}. 2,244, 68%, D^{21}. 2,275, 73%, D^{21}. 2,324, 77%, D^{21}. 2,373 und 85% Al, D^{21}. 2,474. Diese Legierungen sind brüchig, grobkörnig, von schön silberweifser Farbe, gut feilbar und politurfähig; ihre FF. nähern sich dem des Al. Die glasige Beschaffenheit der Legierungen in der Hitze erschwert ihren Guls. Da sie sich bei heller Rotglut leicht entzünden, mufs der Guls sofort mit Kohlepulver bedeckt werden. Gielst man langsam oder läfst die M. im Tiegel erkalten, so erhält man eine Art von grauem Schwamm, der nicht wieder geschmolzen werden kann. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Legierungen luftbeständig. Von konz. und verd. SS. werden sie lebhaft angegriffen, mit Ausnahme von verd. H_2SO_4, welche auf die Legierungen mit 85, 77 und 73% Al ohne Wirkung ist. Kalilauge greift die Legierungen um so energischer an, je mehr Al sie enthalten. H_2O_2 wird von den 5 Legierungen zers., ebenso dest. W.; Feilen beschleunigt die Zers. des W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1501—3. [13/6.].) DÜSTERBEHN.

Hector Pécheux, *Über die Legierungen des Aluminiums mit Magnesium und Antimon.* Aluminium-Magnesiumlegierungen. Von den 3 von BOUDOUARD (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 1003; C. **1901**. II. 89) dargestellten Legierungen $MgAl_4$ (81% Al), MgAl (54% Al) u. $MgAl_2$ (70% Al) sind die beiden letzteren in Form von Kristallen aus Schmelzen isoliert worden, die aus den beiden Metallen unter Luftabschlufs in geschlossenen Röhren gewonnen worden waren. Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle im Tontiegel an der Luft läfst sich jedoch keine beständige Legierung gewinnen, die unter 65% Al enthält. — Aluminium-Antimonlegierungen: Durch direktes Zusammenschmelzen der beiden Metalle wurden 4 gut definierte Legierungen dargestellt, und zwar solche von 30%, D^{23}. 2,736, 35%, D^{23}. 2,700, 38%, D^{23}. 2,662 u. 40% Al, D^{23}. 2,598; FF. 760—730°. Diese Legierungen dehnen sich beim Erkalten aus. Sie besitzen nur wenig Klang, einen ziemlich grobkörnigen Bruch von schwammiger Struktur, lassen sich ziemlich schwer mit der Feile bearbeiten, sind aber wenig brüchig. An der Luft sind sie bei der Gufstemperatur beständig; sie zeigen eine bläulich graue Farbe u. zers. k. W. selbst nach dem Feilen nicht. Dest. W. von 100° wird dagegen von der Legierung mit 30% Al ziemlich lebhaft zers. Konz. h. H_2SO_4 reagiert unter Entw. von SO_2 u. H, welche unter Abscheidung von S aufeinander einwirken. Verd. k. H_2SO_4 greift die Legierungen ebenfalls an, desgl. konz. k. HNO_3 unter Entw. von Stickoxydul, verd. h. HNO_3 unter Entw. von Stickstoffdioxyd. Konz. k. HCl und konz. k. KOH greifen nur das Al an, konz. k. Königsw. wirkt auf beide Metalle ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1606—7. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Giuseppe Bruni, *Über die Konfiguration der Malein- und Fumarsäurestereoisomeren und der entsprechenden Acetylenverbindungen.* Die Theorie von P. PFEIFFER

(vergl. S. 298) veranlafst Vf., die Ergebnisse seiner Unterss. (vergl. Vf. u. GORNI, Gaz. chim. ital. **30**. I. 59; C. **1900**. I. 708, Vf. und MASCARELLI, Gaz. chim ital. **33**. I. 93; C. **1903**. I. 1110, sowie Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **8**. I. 454. 570; **9**. II. 151; **11**. II. 193; C. **99**. II. 4. 329; **1900**. II. 757; **1902**. II. 1379) noch einmal zusammenzustellen u. darauf hinzuweisen, dafs dieselben im Einklang mit dieser Theorie sind. Vf. hebt noch den Wert hervor, den die Unterss. über feste Lagg. und den Isomorphismus für die Best. der Konstitution und besonders auch der Konfiguration von organischen Verbb. besitzen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 626—32. 4/6. [15/5.*].) ROTH-Breslau.

John Wade und **Horace Finnemore**, *Der Einfluſs von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms.* Das aus Alkohol dargestellte *Chloroform* enthält geringe Mengen Chloräthyl, deren Ggw. es seine anästhet. Wirksamkeit verdankt; dem aus Aceton dargestellten Chlf. fehlt dieselbe. Das Chloräthyl drückt den Kp. des Chlf. herab und läfst sich durch Fraktionierung mittels der YOUNGschen Verdampfungskolonne teilweise isolieren. — Gelegentlich dieser Verss. wurden binäre Gemische von $CHCl_3$ mit A. und von $CHCl_3$ mit H_2O und ein ternäres Gemisch von $CHCl_3$ mit A. und H_2O isoliert, welche alle ein Siedepunktsminimum besitzen. Das erste binäre Gemisch hat Kp_{760}. 59,4°, D^{15}_{15}. 1,4125 und enthält 7% C_2H_6O. Das zweite binäre Gemisch hat Kp_{760}. 56,1° und enthält ca. 1% H_2O. Das ternäre Gemisch hat Kp_{760}. 55,5° und enthält 4% C_2H_6O und ca. 3,5% H_2O. Das in den beiden letzten Gemischen enthaltene H_2O scheidet sich aus dem Destillat sofort aus. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 163. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

A. Peratoner u. **R. Spallino**, *Über das sogenannte Jodacetylen.* (Gaz. chim. ital. **34**. I. 420—28. — C. **1901**. II. 976.) ROTH-Breslau.

G. Denigès, *Bildung von Dimethylisopropylcarbinol bei der Hydrierung des Acetons.* Vf. fand seine Vermutung, dafs bei der Hydrierung des Acetons neben Isopropylalkohol und Pinakon ein drittes, zwischen diesen beiden liegendes Reduktionsprod., das Dimethylisopropylcarbinol, entsteht, durch folgenden Vers. bestätigt. Man überschichtet eine Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 200 g W. mit 35—40 ccm Aceton so, dafs diese Schicht 1—1,5 cm hoch ist, kühlt den Kolben von aufsen mit W. von 0° u. trägt unter zeitweiligem Rühren Na in höchstens 1 g schweren Stücken ein. Nachdem 8—9 g Na auf diese Weise verbraucht worden sind, dekantiert man die obere Schicht, versetzt sie mit der 5—6 fachen Menge W., äthert das Ganze aus u. verdunstet die äth. Lsg. auf dem Wasserbade bis auf höchstens 1 ccm. Der Prozefs wird mehrfach wiederholt. Ausbeute sehr gering. Am leichtesten läfst sich das Dimethylisopropylcarbinol mit Hilfe des Merkurisulfat- u. -nitratreagenzes charakterisieren. Der aus dem Carbinol durch Wasserabspaltung entstehende Äthylen-KW-stoff bildet mit dem ersteren Reagens (5 g HgO, 20 ccm H_2SO_4, 100 ccm W.) einen orangegelben Nd. von der Formel $(SO_4Hg_2O)_3C_6H_{12}$, mit dem letzteren (5 g HgO, 10 ccm HNO_3 [D. 1,39], 125 ccm W.) einen rötlichen, durch Erhitzen und Schlag explodierenden Nd. Verss. mit anderen Ketonen der Fettreihe liefsen erkennen, dafs die B. eines monotertiären A. bei der Hydrierung dieser Ketone eine allgemeine ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1607—9. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

Hans Kreis und **August Hafner**, *Über natürlich vorkommende und synthetisch dargestellte gemischte Fettsäureglyceride.* Aus äth. Lsg. von Fetten erhält man bekanntlich kristallinische Ausscheidungen. Rinds- und Hammelfett geben Büschel von dünnen, spitzen und meist gebogenen Nadeln, Schweinefett dagegen deutlich ausgebildete, längliche, gerade Tafeln. Wie Vff. durch eine Literaturzusammen

stellung zeigen, hat man dieses Verhalten zwar vielfach zur Prüfung des Schweinefettes auf Talgzusätze benutzt, ohne jedoch zu einem einheitlichen Urteil über den praktischen Wert der Probe zu kommen. Die Frage nach der Ursache der verschiedenen Kristallformen ist bisher ungel. geblieben. Auch HEHNER u. MITSCHELL (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 32; C. **97**. I. 339) lassen ungewifs, ob die Form der Kristalle durch verschiedene Isomere oder einfach durch das Verhältnis der Stearinsäure zur Palmitinsäure oder anderer in den Kristallen enthaltener SS. zueinander bedingt ist, sie glauben aber, bei wiederholtem Umkristallisieren eine Zunahme der Stearingehalte annehmen zu müssen. Vff. haben gröfsere Mengen der genannten 3 Fette in Arbeit genommen, die erhaltenen Kristalle so lange umkristallisiert, bis sie konstant schmolzen. Die Kristalle zeigten doppelte FF., und zwar schliefslich Schweinefett: 50,5 u. 65,2°, Rindtalg 50 und 60°, Hammeltalg 50,5 u. 61,6°. Aus der Jodzahl ergab sich, dafs die ersten Kristallisation stets noch gröfsere Mengen Ölsäure enthielten, die aber stets schnell zurückgingen, durch Kristallisation aber nicht unter 0,2, resp. 1,0, resp. 2,9° Oleïn zu bringen waren. Die Entfernung des Oleïns gelang erst durch Behandlung des in Chlf. gel. Fettes mit HÜBLscher Jodlsg. und Umkristallisieren des in Chlf. gelösten Teiles aus Ä., bis zur völligen Halogenfreiheit. Nunmehr hatten die Kristalle die F. Schweinefett 51,8—66°, Rindfett und Hammelfett 52—63°. Die FF. wurden auch nach Umkristallisieren aus Bzl.-A., Ligroin, Amylalkohol unverändert beibehalten.

Aus Rinds- und Hammeltalgkristallen haben Vff. Stearinsäure und Palmitinsäure isoliert. Die Kristalle erwiesen sich als identisch und sind Palmitodistearin, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Aus den Schweinefettkristallen wurden ebenfalls Stearinsäure, alsdann aber eine neue S. $C_{17}H_{34}O_2$, eine Heptadekylsäure, F. 55,5°, isoliert u. als solche ganz einwandfrei charakterisiert. Das aus Schweinefett isolierte Glycerid ist ein Heptadekyldistearin der Formel $C_3H_5(C_{17}H_{33}O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Ob die neue S. mit der Daturinsäure identisch ist, bleibt noch zu untersuchen.

Vff. haben sodann nach dem Verf. von GUTH (Z. f. Biolog. **44**. 78; C. **1903**. I. 133) einige gemischte Fettsäureglyceride dargestellt. β-Distearin, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)\cdot(C_{18}H_{35}O_2)\cdot OH$, hatte F. 74,2°, α-Distearin, $C_3H_5\cdot C_{18}H_{35}O_2\cdot OH\cdot C_{18}H_{35}O_2$, aus α-Dichlorhydrin und Stearinsäure hatte F. 72,5°. Das bisher noch nicht bekannte β-Palmitodistearin, $C_3H_5\cdot C_{18}H_{35}O_2\cdot C_{16}H_{31}O_2\cdot C_{18}H_{35}O_2$ hatte, aus dem Schmelzflusse, erstarrt deutlich 2 FF., 52,2° und 62°, in kristallinischem Zustande jedoch nur einen F. 63°, mikroskopisch kleine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen. Aus der aus dem Schweinefett isolierten Heptadekylsäure und α-Distearin wurde β-Heptadekylstearin dargestellt, $C_3H_5\cdot C_{18}H_{35}O_2\cdot C_{17}H_{33}O_2\cdot C_{18}H_{35}O_2$, aus dem Schmelzflusse erstarrt mit 2 FF. 51,8° und 66,0°, in kristallinischem Zustande mit nur einem F. 66,0°. Dieses synthetische Distearid hat also genau die gleichen Eigenschaften, wie das früher aus dem Schweinefett isolierte.

GUTH ist es nicht gelungen, ölsäurehaltige gemischte Glyceride darzustellen, was er auf teilweise Verharzung schiebt. Vff. konnten eine solche nicht beobachten, dagegen trat bei der Einwirkung von Ölsäure auf Dipalmitin u. Distearin beträchtliche B. von Tripalmitin, resp. Tristearin ein. Das aus α-Distearin erhaltene Oleodistearin, hatte die doppelten FF. 28—30 u. 42°, das aus β-Distearin 29—31 u. 42°, also etwas niedrigere FF. als die bisher bekannt gewordenen natürlich vorkommenden Oleodistearine (44—46°). Schliefslich glauben Vff. nicht, dafs HANSEN (Arch. f. Hyg. **42**. 11; C. **1902**. I. 1115) reine gemischte Glyceride bei seiner Unters. unter der Hand gehabt hat. Insbesondere konnten Vf. niemals eine Veränderung ihrer Prodd. durch Kochen mit Amylalkohol beobachten. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 641—69. 1/6. Basel. Chem. techn. Lab. der Univ.) WOY.

Alexander Scott, *Einige Alkylderivate des Schwefels, Selens und Tellurs.*

Erhitzt man Schwefel mit CH_3J auf 180°, so verbindet sich 1 Atom direkt mit 3 Mol. des letzteren, u. es entsteht das *Dijodid des Trimethylsulfinjodids*, $S(CH_3)_3J \cdot J_2$ dunkelpurpurfarbene, aus Essigester durch Ä. fällbare Schuppen, F. 38°. Selen' verhält sich ebenso u. liefert das *Dijodid des Trimethylselenjodids*, $Se(CH_3)_3J \cdot J_2$, F. 39°. Löst man die Verbb. in Essigester, versetzt mit W. und leitet H_2S ein, so erfolgt Reduktion zu Trimethylsulfin und -selenin. — Wie DEMARÇAY gezeigt hat, entsteht bei Einw. von CH_3J auf Tellur bei 80° Tellurdimethyldijodid, $Te(CH_3)_2J_2$; dieses Jodid wird aber durch Erhitzen auf 180° nicht zers. Löst man es in CH_3J und fügt äquivalente Mengen Na_2SO_3 und Na_2CO_3 hinzu, so bildet sich nach der Gleichung:

$$Te(CH_3)_2J_2 + CH_3J + Na_2SO_3 + Na_2CO_3 = Te(CH_3)_3J + Na_2SO_4 + 2NaJ + CO_2$$

Tellurtrimethyljodid; mit J verbindet sich dies zu dem Dijodid $Te(CH_3)_3J \cdot J_2$, purpurfarbene, aus Essigester durch Ä. fällbare Schuppen, F. 76,5°. — Allyljodid löst Te in der Kälte leicht auf und ergibt ein orangefarbiges Öl, aus welchem das Element sehr leicht wiedergewonnen wird. Jodäthyl reagiert ebenso wie Jodmethyl. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 156—57. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

John Joseph Sudborough und **Harold Hibbert**, *Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Amine. Vorläufige Mitteilung.* Wie MEUNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 758; C. **1903**. I. 1024) gefunden hat, reagieren primäre und sekundäre Amine mit Mg-Methyljodid in äth. Lsg. im Sinne der Gleichungen:

$$R \cdot NH_2 + CH_3 \cdot MgJ = R \cdot NH \cdot MgJ + CH_4 \text{ und}$$
$$RR'NH + CH_3 \cdot MgJ = RR'N \cdot MgJ + CH_4.$$

Es hat sich nun gezeigt dafs primäre Amine und Mg-Methyljodid in amyläth. Lsg. zwar in der Kälte quantitativ im Sinne der Gleichung MEUNIERS reagieren, dafs aber beim Erhitzen der Lsg. ein zweites Molekül CH_4 freigemacht wird, vermutlich nach der Gleichung: $R \cdot NH \cdot MgJ + CH_3 \cdot MgJ = R \cdot N(MgJ)_2 + CH_4$. — Bei Anwendung eines sekundären Amins wird auch in der Hitze nur 1 Mol. CH_4 von je 1 Mol. der Verb. entwickelt; tertiäre Amine zeigen beim Vermischen mit GRIGNARDS Reagens keinerlei Gasentw. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 165—66. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

V. Auger, *Über den Methylarsenik.* Erhitzt man eine Lsg. von 275 g Natriummethylarsinat, 300 g Natriumhypophosphit, 300 g H_2SO_4 und W. ad 1000 ccm auf dem Wasserbade, so scheidet sich unreiner Methylarsenik, CH_3As, als gelbes Öl, welches etwa 10% As gel. enthält, ab. Durch Rektifikation im Vakuum läfst sich, indem man die ersten Anteile auffängt, reiner Methylarsenik gewinnen. Hellgelbes schweres Öl von kräftig lauchartigem Geruch, Kp_{13}. 190°, nicht mischbar mit W., wl. in A., zl. in sd. Eg., ll. in Bzl., beständig gegen Alkalien, oxydiert sich langsam an der Luft, rasch in Bzl.-Lsg. Konz. H_2SO_4 löst den Methylarsenik in der Hitze unter Entw. von SO_2 und B. von Methylarsinoxyd, eine Spur von HCl bewirkt fast augenblicklich Polymerisation, HNO_3 wirkt anfangs ebenso, oxydiert aber dann zu Methylarsinsäure. Die Halogene reagieren lebhaft unter B. der entsprechenden Halogenderivate CH_3AsX_2. Die Jodalkyle greifen den Methylarsenik mehr oder weniger rasch an; so reagiert z. B. CH_3J im Sinne der Gleichung:

$$2CH_3As + 3CH_3J = CH_3AsJ_2 + (CH_3)_4AsJ.$$

Führt man die Reduktion der Methylarsinsäure anstatt mit H_2SO_4 mit HCl aus, so erhält man nach BOUGAULT einen *polymeren Methylarsenik* in Form eines schwarzbraunen, leicht mit As zu verwechselnden Pulvers. Dieses Polymere ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. HNO_3 oxydiert das Prod. leicht zu Methylarsinsäure und, je nach seinem Reinheitsgrade, zu Arsensäure, CH_3J reagiert bei

160° wie mit dem fl. Prod. Durch trockene Dest. im H-Strom tritt gemäfs der Gleichung: $3CH_3As = As(CH_3)_3 + As_2$ quantitative Spaltung in Arsen und Trimethylarsin ein. — Äthylarsinsäure liefert in analoger Weise *Äthylarsenik*, gelbes Öl, welches sich weniger leicht polymerisiert, als der Methylarsenik. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1705—7. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Hantzsch, *Kakodylsäure.* (Berichtigungen zu Herrn v. ZAWIDZKIs Arbeiten; vgl. S. 186.) Durch den Vf. ist nachgewiesen worden, dafs die von v. ZAWIDZKI behauptete Abnormität der Kakodylsäure als S. nicht besteht. Die Bemerkungen bezüglich der Basizität der Kakodylsäure sind unrichtig ausgelegt worden, und Vf. hat die Kakodylsäure durchaus nicht als zweibasisch angesehen. Hingegen hat v. ZAWIDZKI das Mononatriumsalz der Kakodylsäure mit dem Dinatriumsalz der Kohlensäure fälschlich verglichen. Die Existenz geringer Mengen Hydroxylionen leugnet Vf. keineswegs, aber die von v. ZAWIDZKI angegebenen Mengen kann er als unmöglich erweisen. Für reines W. beträgt die Konzentration der Hydroxylionen $1{,}09 \cdot 10^{-7}$ und soll nach v. ZAWIDZKI für $^1/_{10}$-n. Kakodylsäure $1{,}62 \cdot 10^{-7}$ betragen, was aber der Dissociationstheorie widerspricht. Der abnorm grofse Leitfähigkeitsrückgang von HCl durch Kakodylsäure beruht jedenfalls gar nicht auf ihrem Vermögen, als Base OH' abzuspalten, sondern darauf, dafs das gebildete Kakodylsäurechlorid kein n. dissociierendes Salz ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2705—8. 9/7. [29/6.].) MEUSSER.

Marcel Descudé, *Über eine neue Klasse von Äthern.* COOPS will durch Einw. von HCl auf eine wss. Formaldehydlsg. und Behandlung des Reaktionsprod. mit A. *Dioxyäthyldimethyläther*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, Kp. 102—106°, D. 0,864, erhalten haben (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 284; C. **1901**. II. 1258). Tatsächlich entsteht hierbei, wenigstens wenn der A. im Überschufs angewandt wird, ein Gemisch von Chloräthyl und Diäthylformal, aber nicht die angegebene Verb. Diese, vom Vf. *Dioxyäthyldimethylenäther* genannt, wurde durch Einw. von Natriumäthylat auf s. Dichlormethyläther: $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl + 2C_2H_5ONa = 2NaCl + C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$, dargestellt. Ausbeute 25%. Farbl., bewegliche Fl. von äth., angenehmem Geruch, Kp. 140°, D^{25}_4. 0,90781, $n_D = 1{,}38732$, l. in den organ. Lösungsmitteln, l. in etwa 10 Tln. W., wird aus der wss. Lsg. durch ein ätzendes oder kohlensaures Alkali wieder ausgefällt. In chemischer Beziehung nähert sich die Verb. den Acetalen; durch verd. Mineralsäuren wird sie in A. und Formaldehyd gespalten, durch wss. Alkalien selbst in der Hitze nicht angegriffen. — Die anderen Alkoholate reagieren gleichfalls auf den s. Dichlormethyläther, indessen tritt bei den höheren Alkoholaten während der Dest. des Reaktionsprod. weitgehende Zers. ein, und es entsteht fast ausschliefslich das korrespondierende Formal. — Bei der Einw. von Natriummethylat bildet sich dagegen kein Formal, sondern nur *Dioxymethyldimethylenäther*, Kp. 106—108°, D^{20}_{20}. 0,959, explodiert mit O gemischt bei Rotglut heftig. Das Äthylderivat bildet ein weniger explosives Gemisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1703—5. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Marshall, *Darstellung und Reinigung von Aceton.* Vf. beschreibt die Anwendung des Acetons, besonders zur Darst. von rauchlosem Pulver, und schildert die technische Gewinnung aus grauem essigsaurem Kalk, das Verf., die Apparatur, wiederholte Fraktionierung, Isolierung und Best. der Reinheit durch die „Permanganatprobe", welche darin besteht, dafs man 100 ccm des Acetons mit 1 ccm 0,1%ig. $KMnO_4$-Lsg. mischt u. die Zeit feststellt, nach welcher (bei 15°) die charakteristische Farbe des $KMnO_4$ verschwindet. Das Kriegsdepartement stellt aufser anderen strengen Anforderungen das Verlangen, dafs es dieser Probe 30 Minuten

lang standhält. Bei Aceton von einigen Behältern war nach 1—2jähriger Lagerung die Permanganatprobe auf einige Minuten gesunken und das Aussehen das einer dunkelgelbbraunen Tinte geworden. Die Ursache davon war das Vorhandensein nachweisbarer Mengen basischer oder saurer Substanzen, während die intakt gebliebenen Sorten gegen Methylorange und Nitrophenol neutral reagierten. Laboratoriumsverss., bei welchen Vf. über NaOH rektifizierte Proben teils ohne Zusatz, teils über NaOH, teils über kleinen Mengen H_2SO_4 rerektifizierte u. nach 1 Monat die Permanganatprobe wiederholte, führten zur Aufklärung, daſs das mit Säure destillierte Aceton von Anfang an durch $KMnO_4$ viel langsamer angegriffen wurde, als das über Alkali destillierte, u. seine ursprüngliche hohe Reinheit beim Lagern behielt. (Die Resultate der einzelnen Verss. sind aus dem Original zu ersehen.) Die Rektifikation über H_2SO_4 statt über NaOH liefert ohne Mehrkosten ein reineres u. an Qualität nicht verlierendes Aceton. Die Verunreinigungen in der schlechtesten Probe machten noch nicht 0,01% aus; sie bestehen aus *Methylamin* mit 25% *Ammoniak* und noch unaufgeklärten, mehr oder weniger basischen Substanzen.

In den höher sd. Fraktionen der Aceton-Darst. finden sich reines *Methyläthylketon*, gemischt mit 12% W., u. andere Homologe des Acetons. Für diese Prodd. besteht noch keine nennenswerte Nachfrage, aber ohne Zweifel sind sie wert, daſs man ihnen mehr Beachtung schenkt. Das Methyläthylketon könnte sehr wohl zur Denaturierung des A. für einzelne technische Zwecke Verwendung finden, da beider Kpp. 79,7 u. 79,3° (letzterer für A.) sehr nahe beieinander liegen und ein Gemisch von ihnen den konstanten Kp. von etwa 74° hat. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 645—48. 30/6. [6/6.] London.) BLOCH.

Edward Charles Cyril Baly u. **Cecil Henry Desch**, *Die ultravioletten Absorptionsspektra gewisser Enol-Ketotautomeren. Teil I. Acetylaceton und Acetessigester.* Es wurde versucht, die Konstitution der Metallderivate des *Acetylacetons* u. *Acetessigesters* mittels ihrer ultravioletten Absorptionsspektra zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden unter Anwendung der Methode von HARTLEY u. HUNTINGTON die Absorptionsspektra sowohl des Acetylacetons und Acetessigesters selbst, wie die des Al-, Be- u. Th-Derivats des Acetylacetons u. das der Al-Verb. des Acetessigesters in alkoh. Lsg. photographiert; die Absorptionskurven wurden aber in anderer Weise aufgezeichnet, als es HARTLEY u. HUNTINGTON taten. Aus der Betrachtung der Absorptionskurven des Acetylacetons u. seiner Metallderivate ergab sich, daſs die Konstitution dieser Substanzen eine sehr ähnliche ist; sie zeigen alle ein starkes Absorptionsband, dessen Grenzen in allen Fällen nahezu dieselben sind. — Acetessigester andererseits zeigt kein Absorptionsband, dagegen zeigt sein Al-Derivat ein starkes Band, das fast identisch ist mit denen der Acetylacetongruppe.

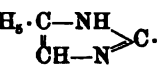
Diese Resultate lieſsen zunächst annehmen, daſs dem Acetylaceton und seinen Derivaten und der Al-Verb. des Acetessigesters die Enolform, dem Acetessigester selbst aber die Ketoformel zukäme. Indessen ergab das Studium der Spektra des Äthylacetessigesters u. des ihm isomeren β-Äthoxykrotonsäureesters die Unrichtigkeit dieser Annahme; in beiden Fällen wurde nur eine beständige Absorption ohne Band beobachtet. Das Band kann daher kein Charakteristikum der Enol-, noch der Ketomodifikation sein, sondern ist lediglich der dynamischen Isomerie zwischen den beiden Formen zuzuschreiben. Zur Prüfung dieser Auffassung wurden Verss. betreffend die Einw. von NaOH u. HCl auf Gröſse u. Persistenz des Absorptionsbandes angestellt. Es zeigte sich, daſs sehr geringe NaOH-Mengen ein Band im Absorptionsspektrum des Acetessigesters hervorrufen, und daſs dies Band bei weiterem Alkalizusatz zunimmt; HCl andererseits zeigte einen ausgeprägten absorptionsverringeraden Einfluſs, der auſser bei Acetessigester noch besonders deutlich bei β-Aminokrotonsäureester beobachtet werden konnte.

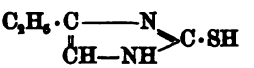
Man muſs demnach annehmen, daſs in den Lsgg. von Acetylaceton und Acetessigester u. in denen der Metallderivate dieser Verbb. ein Zustand von dynamischer Isomerie existiert; daſs die Ggw. des Bandes in ihren Absorptionsspektren auf dieser Isomerie beruht, und daſs seine Persistenz ein Maſsstab ist für die Zahl der schwingenden Moleküle. Es scheint, daſs das Absorptionsband eine Methode darbietet zur Messung des Betrages der Rk., die zwischen zwei isomeren u. im Gleichgewicht befindlichen Substanzen statthat. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 157—58. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Wilhelm Biltz u. **John Aldous Clinch**, *Acetylacetonate. — Zirkonacetylaceton* entsteht aus Zirkonnitrat, Acetylaceton und Na_2CO_3-Lsg., so daſs die Lsg. aber immer sauer bleibt. Die groſsen Kristalle sind hexagonal und von der Zus. $ZrR_4 \cdot 10H_2O$ ($R = C_5H_7O_2$). Aus A. kristallisieren Nadeln des wasserfreien Salzes ZrR_4. Nach den Molekulargewichtsbestst. hat es ein einfaches Molekül. — *Uranoacetylaceton*. Uranylsalz wird durch $Na_2S_2O_3$ reduziert, S abfiltriert und das Filtrat mit NaOH u. Acetylaceton behandelt. Brauner Nd., aus Ä. umkristallisierbar. Bräunliche Blättchen der Formel UR_4, mit F. 176° in verd. HCl l. — *Uranylacetylaceton*, $UO_2 \cdot R \cdot H_2O$, orangegelber Nd. — *Didymacetylacetonpyridin*, $DiR_3 \cdot C_5H_5N$, kristallisiert aus der einfachen Verb. gel. in Pyridin. — *Kobaltacetylacetonammoniak*, $CoR_2(NH_3)_2$, brauner Nd. — *Nickelacetylacetonammoniak*, $NiR_2(NH_3)_2$, blaſsblaue Kristalle. — *Kobaltacetylacetonpyridin*, $CoR_2(C_5H_5N)_2$, dunkelrote Kristalle mit F. 150—152°. — *Kobaltacetylacetonanilin*, $CoR_2(C_6H_5NH_2)_2$, braune Nadeln. — *Nickelacetylacetonpyridin*, $NiR_2(C_5H_5N)_2$. — *Nickelacetylacetonanilin*, $NiR_2(C_6H_5NH_2)_2$, blaſsblaue Nadeln. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 218—24. 8/7. [29/4.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

Erich Kolshorn, *Zur Kenntnis der Aminoketone.* I. Darstellung u. Verhalten des Aminomethyläthylketons. Das *Methyläthylketon*, $CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$, läſst sich am besten nach folgendem Verf. chlorieren: In eine 4—5 l fassende, dreifach tubulierte WOULFFsche Flasche, die in einer ständig von W. durchflossenen Wanne steht, bringt man $2^1/_2$ l Keton und 700 g gekörnten Marmor. Der erste Tubus des Gefäſses trägt das Einleitungsrohr, einen Tropftrichter u. ein Thermometer, durch den zweiten Tubus führt ein Rührwerk mit Hg-Verschluſs, und der dritte ist mit einem Rückflufsrohr versehen. Unter Einleiten von 500 g Chlor und Zutropfen von $1^1/_4$ l W. läſst man die Rk. unter andauerndem Rühren bei 25° verlaufen; fehlt es an Sonnenlicht, so wirkt das Halogen erst bei 35—45° ein. Nach beendigter Rk. hebt man die obere Schicht ab, trocknet sie mit $CaCl_2$ und fraktioniert im Vakuum; bei 78—85° gehen ca. $1^1/_2$ l unverändertes Keton über, während bei 120—130° das Chlorprod. folgt. Durch nochmaliges Destillieren wurden hieraus 120 g annähernd reines *Chlormethyläthylketon*, $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_2H_5$ (Kp. 122—127°; VAN REYMENANT, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 28; C. **1901**. I. 95) gewonnen. — Zur Überführung in *Phtaliminomethyläthylketon*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, wurden je 100 ccm Chlorverb. und Xylol mit 100 g Phtalimidkalium 2 Stdn. auf 135° erhitzt. Ausbeute 57 g. Nadeln aus W.; F. 107°; sll. in organ. Solvenzien. — Die Spaltung durch 4-stdg. Kochen mit 20%ig. HCl lieferte beim Eindampfen des Filtrats von der Phtalsäure im Vakuum bei 45° salzsaures *Aminomethyläthylketon* in äuſserst hygroskopischen, rhombischen Blättern, die bei ca. 100° erweichten und bei ca. 152° schm.; die konz. wss. Lsg. wirkt stark reduzierend u. gibt mit $HgCl_2$, $HAuCl_4$, H_2PtCl_6, Pikrinsäure und Jodwismutkalium keine Ndd. — Das in absol. A. darstellbare Pt-Salz, $(C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet bei 169—170° unter Zers. schm Kristalle. — Durch 8-stdg. Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. liefert das Aminoketon *Äthylglyoxalphenylosazon*, $C_2H_5 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH:$

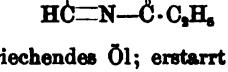
$N{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$, in citronengelben Prismen vom F. 115—116°. Die Verb. ist identisch mit WOLFFS *„Butanonalbisphenylhydrazon"* (LIEBIGS Ann. **288**. 20) und isomer mit KÜNNES Diacetylosazon (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2041). — Bei 2-stdg. Erwärmen einer wss. Lsg. von salzsaurem Aminomethyläthylketon mit K-Rhodanid entsteht *α-* oder *β-Äthylimidasolyl-μ-merkaptan* (I. oder II.) Blättchen aus W., die bei 210°

I. 

II. 

sintern, aber bei 265° noch nicht geschm. sind. — Bei der Einw. h. 10%ig. HNO_3 geht die Schwefelverb. in *α-* oder *β-Äthylimidasol*, $C_3H_5{\cdot}C_3H_4N_2$, über, dessen Nitrat, $C_5H_8N_2{\cdot}HNO_3$, beim Eindampfen der mit Ba-Nitrat von der gleichzeitig entstandenen H_2SO_4 befreiten Fl. als gelblicher Sirup hinterbleibt. In W. und A. ll. Blättchen, die bei 78° erweichen und bei 62,5° klar geschm. sind. — Au-Salz, $C_5H_8N_2{\cdot}HAuCl_4$. Zugespitzte, sehr dünne Nadeln; F. 118—119°. — Pikrat, $C_5H_8N_2{\cdot}C_6H_3O_7N_3$. Warzenförmige Nadeln aus W.; F. 116°. — Die freie Base ist ein braungelbes, fischartig riechendes Öl, das bei starker Abkühlung erstarrt. — Beim Erwärmen des salzsauren Aminoketons mit wss. K-Cyanatlsg. bildet sich *Äthylimidasolon* (III.); gelbbraune Blättchen aus W., die sich bei 157° dunkler und bei 162° rotbraun färben, um bei 166—167° unter Aufblähen zu schm.; fast unl. in A., Ä., Bzl.; die neutral reagierende wss. Lsg. reduziert FEHLINGsche und Ag-Lsg. stark. — *Benzolsulfaminomethyläthylketon*, $C_6H_5{\cdot}SO_2{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}C_2H_5$, mit Benzolsulfochlorid + 16%ig. KOH bereitet; rhombische Blättchen aus W.; sintert bei 84°, schm. bei 88—89°. — Durch Behandlung mit Alkali + $HgCl_2$ läfst sich das Aminoketon zu *2,5-Diäthylpyrasin* (IV.) oxydieren, das aus dem Destillat durch

III.

IV. 

$HgCl_2$ zu 75% der Theorie fällbar ist. Fenchelartig riechendes Öl; erstarrt in der Kältemischung zu einer bei Zimmertemperatur wieder schmelzenden Kristallm.; Kp_{757}. 185,5—186° (korr.); ll. in W., A. mit neutraler Rk. — Hg-Salz, $C_6H_{12}N_2{\cdot}2HgCl_2$. Kristalle aus W.; färbt sich bei 165° grau, schm. bei 168° unter Aufschäumen; fast unl. in k. W. — Au-Salz, $C_6H_{12}N_2{\cdot}HAuCl_4$. Amorph; F. 156—157° unter Aufschäumen. — Pikrat, $C_6H_{12}N_2{\cdot}2C_6H_3O_7N_3$. Sägeförmige Blättchen; F. 93°.

II. Überführung von Aminoketonen in Aminoalkohole. Durch Reduktion von Isonitrosoketonen oder Aminoketonen mit Na-Amalgam in saurer Lsg. haben schon JÄNICKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 1095; C. **99**. I. 1159) und STRAUSS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2825; C. **1900**. II. 1098) sekundäre Aminoalkohole dargestellt; nach dem gleichen Verf. reduzierte Vf. das Aminomethyläthylketon zum *4-Amino-3-butanol*, $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH(OH){\cdot}CH_2{\cdot}NH_2$, das TORDOIR (Bull. Acad. roy. Belgique **1901**. 695; C. **1902**. I. 716) bereits aus dem sekundären Nitrobutanol bereitet hat. Neben einem höher sd. Anteil (Kp_{774}. 168,5—176°; Ausbeute 1 g aus 12,5 g salzsaurem Aminoketon), der im wesentlichen die gesuchte Base enthielt, bilden sich hierbei reichliche Mengen bei 105—150° sd. Prodd.; als diese mit BaO unter Anwärmen getrocknet werden sollten, begann das Oxyd zu glühen, und die Substanz verkohlte. — Das Aminobutanol zeigt stark alkal. Rk. und einen amin- oder pyrazinähnlichen Geruch. — Pt-Salz. Spitze, gelbe Nadeln. — Mit Phenylsenföl vereinigt sich die Base zum *3-Oxybutylphenylthioharnstoff*, $HO{\cdot}C_4H_8{\cdot}NH{\cdot}CS{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$; amorphes Pulver aus Toluol; F. 100,5°. — Bei 4—5-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl auf 100° spaltete der Thioharnstoff 1 Mol. H_2O ab und ging in *N-Phenylbutylen-ψ-thioharstoff* (V.) über; quadratische oder rhombische Blättchen aus viel W.; schm. bei 89—90° und schäumt bei 100° auf; ll. in A., Ä.;

wl. in Bzl., Lg.; besitzt, wie die homologe Verb. KAHANS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1324; C. **97**. II. 191) basische Eigenschaften. — Pikrat. Nadelbüschel aus W.; F. 85—86°. — Durch 3—4-stdg. Erhitzen mit rauchender HBr auf 100° geht das Aminobutanol in das von BOOKMAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 3113; C. **96**. I. 422) aus β-Äthoxybutylamin bereitete *β-Brombutylamin*, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH_2$, über, das schwer rein zu erhalten ist. — Bromhydrat. Sehr hygroskopische, quadratische, in A. und W. sll. Tafeln, die bei 131° sintern und um 142° schm. — Pikrat, $C_8H_{10}NBr \cdot C_6H_3O_7N_3$. Rhombische Blättchen aus W.; schm. bei 140°, zers. sich bei ca. 213°. — Erfolglose Verss., den ersten Aminoalkohol der fettaromatischen Reihe, das *Aminomethylphenylcarbinol*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, durch Reduktion des ω-Aminoacetophenons mit Na-Amalgam zu gewinnen, sind bereits von GABRIEL und ESCHENBACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1126; C. **97**. II. 25) ausgeführt worden; auch dem Vf. gelang es nicht, die gesuchte Verb. rein zu erhalten. Als er Isonitrosoacetophenon in stets sauer erhaltener, gut gekühlter Lsg. selbst mit einem reichlichen Überschuſs von Na-Amalgam behandelte, konnte die vollständige Reduktion von primär entstehendem ω-Aminoacetophenon nicht erreicht werden, doch lieſs sich die erfolgte B. des gewünschten Carbinols durch Darst. einiger Salze und Derivate bestätigen. — Pikrat, $C_8H_{11}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Prismatische Blättchen aus A.; F. 146—147°; zers. sich bei ca. 205° unter Aufschäumen. — Pt-Salz, $C_8H_{11}ON \cdot H_2PtCl_6$. Hellgelbe Schuppen aus W.; wl. in A., Ä.; bräunt sich bei 195°, wird oberhalb 200° schwarz, schm. aber bei 260° noch nicht. — Benzoylverb., $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Schuppenartig übereinander gelagerte Blättchen aus A.; F. 144—145,5°. — *α-Oxyphenäthylphenylthioharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, aus Aminomethylphenylcarbinol und Phenylsenföl. Blättchen oder haarfeine Nädelchen aus A.; F. 131—132°; ll. in A., Ä., schwerer in Bzl., Toluol. — Anhydrisiert sich bei 8—10-stdg. Erhitzen mit rauchender HBr im Wasserbade zum *N-Phenylphenäthylen-ψ-thioharnstoff* (VI.); Blättchen oder Sterne

V. $\begin{array}{l} C_2H_5 \cdot CH\text{——}S \\ \quad\;\; | \qquad\quad > C : N \cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; CH_2\text{—}NH \end{array}$ VI. $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH\text{——}S \\ \quad\;\; | \qquad\quad > C : N \cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; CH_2\text{—}NH \end{array}$

aus A.; F. 113,5—115°; l. in h. W. — Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2S \cdot C_6H_5O_7N_3$. Nadeln aus A.; F. 164—165°.

Anhang: Die *Umlagerung des Phtaliminomethyläthylketons in 7-Oxy-3-propionylisocarbostyril* (VII.) gelang nach der GABRIEL-COLMANschen Rk. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 981. 2630; C. **1900**. I. 1018; II. 902) durch 1-stdg. Erwärmen mit Na-Methylatlsg. und Zerlegen der durch Ä. gefällten, gelblichgrünen Na-Verb. mit verd. Essigsäure. Verfilzte Nadeln aus 50%ig. Essigsäure; F. 231—232°; l. in Alkalien, noch leichter in Eg. — Phenylhydrazon, $C_{18}H_{17}O_2N_3$. Citronengelbes Pulver aus A.; F. 212—213° unter Zers. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2474—86. 25/6. [13/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.)

VII. $C_6H_4 < \begin{array}{l} CO\text{——}NH \\ \quad\;\; | \\ C(OH) : C \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{array}$

STELZNER.

Alexander Scott, *Die Zersetzung von Oxalaten durch Hitze.* Die Zers. der *Oxalate* durch Hitze ist trotz der einfachen Formel, die ihnen zugeschrieben wird, keineswegs ein so einfacher Vorgang, wie man gewöhnlich annimmt. Gewöhnliches, gefälltes Ca-Oxalat wird beim Verbrennen grau, und zwar tritt diese auf der Abscheidung geringer Kohlenstoffmengen beruhende Veränderung auch bei dem reinsten Ca-Oxalat auf. Es liefert stets etwas CO_2 und Kohle, allerdings nur sehr wenig; in der Hauptsache zers. es sich nach der Gleichung: $CaC_2O_4 = CaCO_3 + CO$. — Na- und Ba-Oxalat zers. sich im Sinne der Gleichungen:

$$7Na_2C_2O_4 = 7Na_2CO_3 + 3CO + 2CO_2 + 2C \text{ und}$$
$$8BaC_2O_4 = 8BaCO_3 + 6CO + CO_2 + C.$$

Mg-Oxalat gibt genau gleiche Volumina CO_2 und CO u. keinen Kohlenstoff: $MgC_2O_4 = MgO + CO + CO_2$, aber die meisten anderen Oxalate liefern merkliche Mengen CO_2 u. Kohle. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 156. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

John Joseph Sudborough, Harold Hibbert u. **Stanley H. Beard**, *Additionsprodukte von wasserfreiem Magnesiumbromid mit organischen Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen.* Bei dem Vers., durch Behandlung einer trocknen äth. Lsg. von Äthylenbromid mit Bernsteinsäureester in Ggw. von trocknem Mg die Verb. $CH_2 \cdot C(OC_2H_5)(OMgBr) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OC_2H_5)(OMgBr) \cdot CH_2$ darzustellen, wurde eine Additionsverb. von *Bernsteinsäureäthylester* mit $MgBr_2$ erhalten. Dieselbe stellt eine sehr hygroskopische, kristallinische Substanz dar, welche leicht durch Vereinigung der Komponenten entsteht, und hat die Zus. $(\cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)_2 \cdot MgBr_2$. — Additionsprodd. von $MgBr_2$ mit Äthyläther, Amyläther, Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Benzophenon, Brenztraubensäure und Benzoesäureäthylester wurden gleichfalls erhalten. Amine und Nitrite scheinen zur B. ähnlicher Verbb. fähig zu sein, KW-stoffe nicht. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 165. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

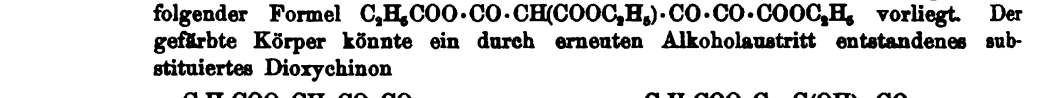
Wolf Johannes Müller u. **F. Suckert**, *Über die Produkte der Zersetzung der Brombernsteinsäure und ihrer Salze in wässeriger Lösung.* Die voneinander abweichenden Angaben von KEKULÉ (LIEBIGs Ann. Suppl. Bd. **1**. 133) u. TANATAR, (LIEBIGs Ann. **273**. 39) nach der einen Richtung, FITTIG u. DORN (LIEBIGs Ann. **188**. 87) und VOLHARD (LIEBIGs Ann. **286**. 265) nach der anderen Richtung veranlafsten die Vff. zu einer quantitativen Unters. obiger Verhältnisse. Sie bestimmten durch Titration mit Barytlauge die von einer vollständig zersetzten Brombernsteinsäurelsg. herrührende Gesamtmenge an organischer S., berechneten diese als fumarsaures Salz und erhielten durch Eindampfen der Lsg. das wirkliche Gewicht der organischen Salze, das gegenüber dem berechneten Gewicht ein Plus an W. enthält, aus welchem die Menge des im Gemisch enthaltenen äpfelsauren Bariums gefunden wird. — Voraussetzung hierbei ist, dafs äpfelsaure Salze so getrocknet werden können, dafs sie ihr W. nicht abgeben, was durch allmähliches Ansteigenlassen der Temperatur im Trockenschranke auf 140—150° erreicht wird; ein Übergang von äpfelsaurem in fumarsaures Salz findet erst über 200° statt. Die Vers. erstreckten sich auf Temperaturen von 50, 75 und 100°, auf den Einfluſs eines Säurezusatzes bei Zers. der S., auf die Zers. von Salzen und hatten folgendes Resultat: Bei Zers. der S. in wss. Lsg. entstehen Äpfelsäure und Fumarsäure; die Bildung der Fumarsäure ist proportional der Konzentration der Brombernsteinsäure hoch $^3/_2$; steigende Temperatur begünstigt die B. von Fumarsäure. Brombernsteinsaure Salze bilden nur Äpfelsäure; Zusatz von starken SS. (HCl) vermehrt die B. von Fumarsäure unabhängig von der Temperatur; die Vermehrung der Fumarsäurebildung ist in konz. Brombernsteinsäurelsgg. geringer als in verdünnten. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2598—2604. 9/7. [6/6.] Freiburg i/Br. Univ.-Lab. philos. Abt. und Mülhausen i/Els. Lab. der städt. Chemieschule.) BLOCH.

Thomas Stewart Patterson, *Der Einfluſs von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch aktiver Verbindungen. Teil VI. Die Beziehung zwischen Lösungsvolumen und Drehung der Dialkyl- u. Kaliumalkyltartrate in wässeriger Lösung.* Es wurde das molekulare Lösungsvolumen des Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyl-, K-Methyl-, K-Äthyl- und K-n-Propyltartrats bestimmt und die infolge der Auflösung in W. eintretenden Volumenänderungen verglichen mit den entsprechenden Änderungen

der Drehung. Es ergab sich, daſs in beiden Serien eine Kontraktion von 1 ccm pro g-Mol. die gröſste Drehungsänderung bei dem Methyl- u. die geringste bei dem n-Propylester bewirkt, und daſs sich für die auffallenden Drehungsänderungen, welche diese Substanzen bei der Auflösung in W. erfahren, eine gewisse Gesetzmäſsigkeit ergibt, wenn man einen Kausalzusammenhang zwischen Lösungsvolumen und Drehung annimmt. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 162. 30/6. [15/6.*].)
HENLE.

L. J. Simon, *Über ein Produkt einer spontanen Veränderung des Oxalessigesters.* Der Oxalessigester, $C_2H_5COO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, nimmt einige Zeit nach seiner Darst. bei Berührung mit k. Alkalilauge eine sich innerhalb einer gewissen Zeit entwickelnde, dann allmählich wieder verschwindende violette Färbung an. Ein Überschuſs an Alkali u. Erhitzen bis zum Kp. ist zu vermeiden. Die gleiche Rk. tritt auch mit den Alkalisalzen schwacher SS., am besten mit Na-Borat und Na-Formiat, ein. In diesem Falle kann sofort bis zum Kp. erhitzt werden, ohne daſs ein Überschuſs an Reagens schadet. Freies NH_3 bringt die Färbung zum Verschwinden. Säurezusatz stellt sie wieder her. Ein groſser Überschuſs von S. zerstört die Färbung. — Reiner, aus der Kupferverb. regenerierter Oxalessigester zeigt die erwähnte Rk. nicht. Auch bei dem frisch dargestellten Prod., selbst bei dem schwerer flüchtigen Nebenprod. des gewöhnlichen Darstellungsverf. bleibt die Rk. aus. Sie ist auf eine spontane Veränderung des Oxalessigesters zurückzuführen, da die eben erwähnten Prodd. die Rk. nach einer gewissen Zeit dennoch geben.

Die chromogene Substanz, welche die violette Farbenrk. in verstärktem Maſse liefert, entsteht leicht durch Erhitzen des Oxalessigesters mit wasserfreiem Chlorzink auf dem Wasserbade. Sie bildet eine sirupöse, nicht kristallisierende Fl., in der wahrscheinlich ein durch Austritt von A. entstandenes Kondensationsprod. von folgender Formel $C_2H_5COO \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot COOC_2H_5$ vorliegt. Der gefärbte Körper könnte ein durch erneuten Alkoholaustritt entstandenes substituiertes Dioxychinon



sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1505—8. [13/6.*].) DÜSTERBEHN.

G. Giemsa, *Über den Schmelzpunkt des Glucuronsäuresemicarbazons.* Vf. zeigt, daſs der F. des Glucuronsäuresemicarbazons bei richtigem Erhitzen, entsprechend seinen früheren Angaben, bei 188—189° (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2996; C. **1900**. II. 1200) u. nicht bei 202—206° liegt, wie FROMM später (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 243; C. **1904**. I. 1095) gefunden hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 548. 26/5. [25/4.]. Hamburg. Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) NEUBERG.

C. Marie, *Über einige gemischte phosphorhaltige Säuren, welche sich von der hypophosphorigen Säure ableiten.* Während die Aldehyde mit der hypophosphorigen S. leicht SS. vom Typus $[RCH(OH)]_2PO_2H$ bilden, liefert nur das Aceton allein eine Diketonsäure vom Typus $[RC(OH)R']_2PO_2H$, die dioxyisopropylhypophosphorige Säure. Wie Vf. gefunden hat, gelingt es jedoch, SS. darzustellen, welche je 1 Mol. Keton und Aldehyd und je 1 Mol. zwei verschiedener Aldehyde enthalten. — I. Gemischte Ketonaldehydsäuren: 1. *Säure*, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_5CH(OH)PO_2H$, durch Einw. von Aceton auf die S. $C_6H_5CH(OH)PO_2H_2$ oder von Benzaldehyd auf die S. $(CH_3)_2C(OH)PO_2H_2$; F. 182°, l. in W., A., Aceton, unl. in Chlf. und Bzl. — 2. *Säure*, $(CH_3)_2C(OH)C_6H_{13}CH(OH)PO_2H$, durch Einw. von Önanthaldehyd auf die S. $(CH_3)_2C(OH)PO_2H_2$; Blättchen, F. 131°, l. in A. und Aceton, fast unl. in k. W. und Ä. — 3. *Säure*, $CH_3C(OH)C_2H_5C_6H_{13}CH(OH)PO_2H$, gewonnen wie die vorher-

gehende S., der sie in ihren Eigenschaften gleicht; F. 147°. — 4. *Säure*, $CH_3C(OH)C_6H_5CH_2CH(OH)PO_3H$, durch Einw. von Acetaldehyd auf die S. $CH_2C(OH)C_6H_5PO_3H_2$, F. 192°, ll. in A. und Holzgeist, swl. in Aceton, fast unl. in Chlf. u. Bzl. — 5. *Säure*, $(C_2H_5)_2C(OH)C_6H_5CH(OH)PO_3H$, durch Einw. von Benzaldehyd auf die S. $(C_2H_5)_2C(OH)PO_3H_2$, F. 192°, wl. in h. W. u. sd. Aceton, l. in A. und Holzgeist, unl. in Ä., Chlf. u. Bzl. — 6. *Säure*, $CH_3C(OH)C_3H_7C_6H_5CH(OH)PO_3H$, durch Einw. des Ketons auf die S. $C_6H_5CH(OH)PO_3H_2$, F. 170°, l. in A. und Holzgeist, unl. in Ä., Chlf. und Bzl. — 7. *Säure*, $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH(OH)PO_3H$, durch Einw. von Acetaldehyd auf die S. $(CH_3)_2C(OH)PO_3H_2$, F. 132°, l. wie die vorhergehende S.

II. Gemischte Dialdehydsäuren: 1. *Säure*, $CH_2(OH)C_6H_5CH(OH)PO_3H$, durch Einw. von Benzaldehyd auf die S. $CH_2(OH)PO_3H_2$, F. 154°, l. in W., A. u. Holzgeist, unl. in Ä., Bzl. und Chlf. — 2. *Säure*, $C_6H_5CH(OH)C_4H_9CH(OH)PO_3H$, durch Einw. von Isovaleraldehyd auf die S. $C_6H_5CH(OH)PO_3H_2$, F. 203—205°, l. in sd. W., wl. in k. W. u. Ä., l. in A., Holzgeist und Aceton. — Sämtliche SS. sind einbasische starke Säuren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1707—9. [27/6.*].)

DÜSTERBEHN.

Emil Fischer und **Fritz Schlotterbeck**, *Verwandlung der Sorbinsäure in Aminosäuren*. Vff. haben das Verhalten der doppelt ungesättigten SS. gegen NH_3 geprüft u. hierbei eine neue Methode für die Synthese der Diaminosäuren erhalten. Sie berichten vorläufig über die Resultate, die die Unters. der *Sorbinsäure* ihnen bisher geliefert hat. 10 g dieser S. wurden mit 150 ccm wss., bei 0° gesättigtem NH_3 während 20 Stunden auf 150° in gut gedichteten Eisenrohren in dem mit Petroleum gefüllten Röhrenofen von VOLHARD erhitzt. Der nach Entfernung des freien NH_3 unter vermindertem Druck resultierende Rückstand (dicker Sirup) wurde zwecks Isolierung der entstandenen Diaminosäure mit Phosphorwolframsäure behandelt und das gebildete Phosphorwolframat (mkr. Kristallwarzen, zwl. in h. W.) in wss. Suspension mit einer konz., h. Lsg. von überschüssigem Baryt 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Wird das Filtrat durch CO_2 vom überschüssigen Baryt befreit, unter stark vermindertem Druck eingedampft u. der amorphe Rückstand mit h. A. aufgenommen, so hinterläßt die alkoh. Fl. eine gelbliche, gummiähnliche M., die stark alkal. reagiert u. sll. ist in W. u. A. Eine verd., wss. Lsg. wird durch Sublimat u. Tannin, die angesäuerte Lsg. durch Phosphorwolframsäure gefällt. — Pikrat $C_{12}H_{17}O_9N_5$; gelbe Nadeln, F. 181—182° (185,5—186,5° korr.). Die S. selbst konnte nicht kristallinisch erhalten werden, doch lassen ihre Eigenschaften und die Analyse des Pikrats auf eine *Diaminosäure*, $C_6H_{14}O_2N_2$, schließen. Sie würde somit eine *Diaminocapronsäure* sein, ist aber verschieden von der bisher bekannten α,δ-Verb. (inaktives Lysin).

Wird die Diaminosäure mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt, so findet unter Abspaltung von H_2O und NH_3 Zers. statt, und aus der beim Erkalten teilweise kristallinisch erstarrenden M. läßt sich durch Auskochen mit hochsd. Lg. (Kp. 90 bis 120°), oder besser noch durch Dest. unter vermindertem Druck *Aminohexensäureanhydrid*, C_6H_9ON, isolieren; farblose, meist schief abgeschnittene Prismen (aus sd. Ä.), F. 108° (109° korr.); ll. in W., A., Bzl., wl. in Ä., swl. in k., zll. in h., hochsd. Lg. Phosphorwolframsäure erzeugt in der neutral reagierenden wss. Lsg. einen amorphen Nd.; in schwefelsaurer Lsg. entsteht dagegen sofort ein fester Nd. (mkr., flächenreiche Kristalle). Das Anhydrid ist gegen Basen ziemlich beständig. Bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf dem Wasserbade wird es aber in eine in W. und A. ll. Aminosäure verwandelt, die ein tiefblaues, in W. und Methylalkohol ll. Cu-Salz bildet. Diese bisher nicht kristallinisch erhaltene Aminosäure ist vielleicht *Methylpyrrolidincarbonsäure*. — Nach Verss. von **E. Abderhalden** erzeugt das Aminohexensäureanhydrid in wss. Lsg. subkutan bei Mäusen

gesteigerte Reflexerregbarkeit, die sich bei einer Menge von 0,4 mg für 1 g Körpergewicht zu starkem Krampf steigert; bei 0,5 mg trat nach 6—24 Stdn. Tod ein. — Vff. halten obiges Anhydrid für das ungesättigte Derivat eines methylierten Piperidons oder Pyrrolidons und ziehen daraus den Schluſs, daſs in der ursprünglichen Diaminocapronsäure eine Aminogruppe in der γ- oder δ-Stellung zum Carboxyl sich befindet. Ähnlich der Sorbinsäure, gibt auch die von DOEBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1136; C. **1902**. I. 983) beschriebene *β-Vinylakrylsäure* mit NH_3 bei 150° eine Diaminosäure (nach Verss. von **Raske**), während Verss. von **Pavirani** mit der *Cinnamylidenakrylsäure* erfolglos blieben. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2357—62. 11/6. [1/6.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) VOLLAND.

Emil Fischer, *Synthese von Polypeptiden. II.* (Zum Teil mitbearbeitet von **H. Leuchs**.) Im Anschluſs an die erste Mitteilung (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2982; C. **1903**. II. 1111) beschreibt Vf. einige Polypeptide des Glykokolls, des inaktiven Alanins, Leucins und des aktiven l-Tyrosins, die durch Kombination mit Chloressigsäure und inaktiver α-Bromisocapronsäure gewonnen wurden. Über eine groſse Reihe weiterer Unterss. wird später berichtet werden. Während die Struktur der Polypeptide sich in der Regel direkt aus der Synthese ableiten läſst, ist die Stereochemie dieser Klasse etwas komplizierter (vergl. Original). Nach allen bisherigen Beobachtungen des Vfs. besteht zwischen den künstlichen Polypeptiden u. den natürlichen Peptonen eine unverkennbare Ähnlichkeit. Dies gilt besonders für die synthetischen Prodd., die verschiedene Aminosäuren enthalten, u. die in Zukunft als *„gemischte Polypeptide“* bezeichnet werden. Die gewöhnlichen Rkk. der Peptone: Biuretfärbung, Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure, Hydrolyse durch Trypsin sind bei den komplizierteren Prodd. vorhanden, besonders scharf bei deren Amiden. Vf. neigt zu der Ansicht, daſs mit der Gewinnung der künstlichen Polypeptide der wichtigste Schritt zum Aufbau der Peptone getan ist.

I. Dipeptide. Wird einer in Eis gekühlten Lsg. von inaktivem Alanin in NaOH unter starkem Schütteln eine äth. Lsg. von Chloracetylchlorid und auſserdem NaOH zugegeben (Temp. nicht über 20°) und die Fl. mit HCl schwach angesäuert, so läſst sich durch Auskochen des durch Eindampfen im Vakuum erhaltenen Rückstandes mit Aceton *Chloracetylalanin*, $C_5H_8O_3NCl$, gewinnen; mkr., vierseitige, schiefe Tafeln (aus Aceton + Chlf.), F. 125—127° (korr.); ll. in W., Aceton, A. u. Essigester, wl. in Chlf. Dieselbe Substanz, die stark sauer reagiert und schmeckt, entsteht auch durch Verseifung ihres Esters (vergl. E. FISCHER und E. OTTO, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2112; C. **1903**. II. 344). Für die Darst. des *Glycylalanins* (inaktiv) $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, erhitzt man entweder 5 g Chloracetylalanin mit 25 ccm wss. NH_3 $^3/_4$ Stde. auf 100° oder läſst 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der vom NH_4Cl befreite Rückstand wird in wenig W. gel. und durch Zugabe von h. absol. A. wieder abgeschieden; eisblumenartige Kristalle, F. 227° (korr.) unter lebhafter Gasentw. und Rotfärbung; sll. in W., swl. in A. Die wss. Lsg. schmeckt und reagiert sehr schwach sauer und löst Kupferoxyd beim Kochen sofort mit tiefblauer Farbe. — Schüttelt man Glycylalanin — in NaOH gelöst u. auf 0° abgekühlt — mit Chlorkohlensäureester unter Zusatz von trocknem Na_2CO_3, so fällt auf Zusatz von HCl das bereits früher (l. c.) beschriebene *Carbäthoxylglycylalanin*; lange Nadeln (aus W.), F. 187,5—188,5° (korr.). — Das früher (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1104; C. **1902**. I. 909) durch Aufspaltung des Leucinimids erhaltene Leucylleucin läſst sich bequemer aus inaktivem Leucin u. α-Bromisocapronsäure gewinnen. Um das *α-Bromisocapronylleucin*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH)CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, zu bereiten, löst man synthetisches Leucin in NaOH, gibt unter Umschütteln abwechselnd 1,5 Mol. NaOH und 1,1 Mol. α-Bromisocapronylchlorid (aus α-Bromisocapronsäure u. PCl_5, vergl. Original) portionenweise

hinzu und säuert mit HCl an. Die Substanz bildet mkr., schiefe, vierseitige Tafeln (aus Aceton + PAe.), F. 188—189° (korr.) unter Färbung und Gasentw.; ll. in A. und dann gradweise schwerer in Aceton, Ä., Chlf., Bzl., H_2O und Lg., ll. in Alkalien und NH_3. — Zur Umwandlung in *Leucylleucin* (inaktiv), $C_{12}H_{24}O_3N_2$ + $1^1/_2$ Mol. H_2O wurden 7 g des Bromisocapronylleucins in 35 ccm wss., bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtem NH_3 gelöst und $^3/_4$ Std. im Rohr auf 100° erhitzt. Das freie Dipeptid, das auch bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt werden kann, zeigt dieselben Eigenschaften wie das früher (l. c.) gewonnene.

Derivate des l-Tyrosins. Das zwei leicht reagierende Gruppen (Amid u. Hydroxyl im Benzolkern) enthaltende Tyrosin fixiert in alkal. Lsg. leicht 2 Phenylcyanat- oder Benzoylreste. Für die Synthese von Polypeptiden läfst sich die Einw. des Säurechlorids so regulieren, dafs der Eintritt des Säureradikals nur an der Aminogruppe erfolgt. Als Derivate des natürlichen Tyrosins sind die folgenden Verbb. alle optisch aktiv. *Chloracetyl-l-tyrosin*, $C_{11}H_{12}O_4NCl$, wird erhalten durch Einw. von Chloracetylchlorid entweder auf die alkal. Lsg. von Tyrosin (Ausbeute 50% der Theorie) oder auf den Tyrosinester u. nachträgliche Verseifung des hierbei entstehenden Chloracetyltyrosinesters (Ausbeute ca. 85% der Theorie). Zur Darst. des *Chloracetyl-l-tyrosinäthylesters*, $C_{13}H_{16}O_4NCl$, wird Tyrosinäthylester mit Chloracetylchlorid zusammengebracht, u. zwar sind die Bedingungen so zu wählen, dafs das hierbei sich bildende Hydrochlorat des Esters während der Oxydation wieder zerlegt wird (s. Original). Der Ester bildet kleine Nadeln (aus Chlf. + PAe.), F. 87—88° (korr.); sll. in A., Aceton, Chlf., Essigester und h. Bzl., schwerer in Ä. swl. in PAe. und h. W.; gibt die MILLONsche Rk. Verseift man den Ester bei Zimmertemperatur mittels 2 Mol. NaOH und fügt nach $^1/_4$ Std. die äquivalente Menge HCl hinzu, so resultiert Chloracetyl-l-tyrosin; mkr. Prismen (aus h. W.), F. 155—156° (korr.); sll. in A. und Aceton, schwerer in Chlf. und Ä., fast unl. in PAe.; gibt in wss. Lsg. die MILLONsche Rk.

Erhitzt man 4 g Chloracetyl-l-tyrosin mit 20 ccm wss. NH_3 (25%) im geschlossenen Rohre 1 Stde. auf 100°, so läfst sich aus dem sirupösen Rückstand nach Entfernen des NH_4Cl durch Lösen in W. und Fällen mit A. *Glycyl-l-tyrosin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(COOH)CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$, isolieren; amorphe M., sintert bei 125°, ist bei 165° völlig geschm.; sll. in W. und Methylalkohol, swl. in absol. A., fast unl. in Ä., gibt die MILLONsche Rk. Durch Trypsin wird es bei 36° in 5% wss., etwas ammoniakalischer Lsg. unter Abscheidung von Tyrosin gespalten. Das *Hydrochlorat* seines *Äthylesters*, $C_{13}H_{15}O_4N_2 \cdot HCl$, bildet mkr., wetzsteinartige Kriställchen (aus h. A.); F. gegen 245° (korr.) unter Gasentw. — Ebenso wie die vorhergehende Chloracetylverb. kann auch *α-Bromisocapronyl-l-tyrosin*, $C_{15}H_{20}O_4NBr$, sowohl aus freiem Tyrosin wie aus Tyrosinester gewonnen werden; mkr., meiselförmige Prismen (aus Aceton + PAe.) oder zu kugelförmigen Aggregaten verwachsene Nadeln (aus viel h. W.), F. 139—140° (korr.); ll. in A., Aceton und Ä., swl. in Chlf. und PAe.

Werden für den Aufbau der Polypeptide aktive Komponenten, d. h. eine aktive Aminosäure oder ein aktives halogenhaltiges Säureradikal benutzt, so entstehen optisch aktive Polypeptide. Man hat, falls eine der Komponenten racemisch ist, noch die B. von 2 Isomeren zu erwarten, so z. B. aus dem inaktiven α-Bromisocapronylchlorid und dem aktiven Tyrosin die beiden sterischen Kombinationen *d l* und *l l*. Vf. hält es daher für möglich, dafs die vorstehende und die folgende Verb. Gemische sind, die man als halbracemische Kombinationen betrachten könnte. Erhitzt man 4 g α-Bromcapronyltyrosin mit 20 ccm 25%ig. NH_3 1 Std. auf 100° und nimmt nach Verdampfen der Lsg. den amorphen Rückstand in W. auf, so bleibt wenig einer kristallinischen Verb. zurück (s. unten). Die wss. Lsg. wird zur Entfernung der Br mit Ag_2SO_4 geschüttelt, aus dem Filtrat das Ag durch HCl gefällt und die H_2SO_4 mittels $BaCO_3$ beseitigt. Die Lsg. hinterläfst jetzt beim Ein-

dampfen *Leucyl-l-tyrosin*, $C_{15}H_{22}O_4N_2$; leicht zerreibliche, amorphe, schwach sauer reagierende M., die all. in W. ist, etwas schwerer in A., Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe aufnimmt und MILLONsche Rk. zeigt. — Das oben erwähnte Nebenprod. ist *Leucintyrosinanhydrid*, $C_4H_9 \cdot CH<\begin{matrix}CO \cdot NH\\NH \cdot CO\end{matrix}>CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH + H_2O$; mkr. Nadeln (aus h. W.), F. ca. 310° (korr.) unter Zers. Dieselbe Substanz (ein Piperazinderivat) entsteht bei Einw. von alkoh. NH_3 auf den öligen Äthylester des *α*-Bromisocapronyl-l-tyrosins bei 100°. Als Tyrosinderivat gibt es MILLONs Rk. und ist ll. in Alkalien; es ist zwl. in W. und Ä., ll. in h. A. und besonders in w. Eg. und verhält sich indifferent gegen verd., wss. Mineralsäuren.

II. Tripeptide. Das als Ausgangsmaterial für die Darst. des früher (1. Mitteilung über Polypeptide l. c.) beschriebenen *Diglycylglycins* dienende *Chloracetylglycylglycin* läfst sich vorteilhaft direkt aus dem salzsauren Glylglycin in alkal. Lsg. mittels Chloracetylchlorid gewinnen. Für die Umwandlung in Diglycylglycin ist ist es nicht nötig, mit NH_3 auf 100° zu erhitzen; die Rk. findet schon in der Kälte statt. Nebenbei entsteht hierbei *Glycinanhydrid*, $C_4H_6O_2N_2$, das bei Reinigung des Tripeptids in den wss.-alkoh. Mutterlaugen zurückbleibt. Wird das früher beschriebene, in A. wl. Hydrochlorat des Diglycylglycinesters in k., wss. Lsg. mit Silberoxyd zerlegt und das Filtrat durch Zusatz von HCl vom Ag befreit, so hinterläfst die Fl. beim Eindunsten im Vakuum den *Diglycylglycinester* als kristallisierte, alkal. reagierende, in H_2O ll. M. Über seine Kondensationsprodd. beim Erhitzen auf 110° soll später berichtet werden.

III. Tetrapeptide. Versetzt man eine alkal. Lsg. von Diglycylglycin mit Chloracetylchlorid und NaOH in der üblichen Weise und säuert an, so scheidet sich *Chloracetyldiglycylglycin*, $C_6H_{11}O_5N_2Cl$, aus; vierseitige, schiefe Tafeln (aus W.), F. 224° (korr.); l. in h., wl. in k. A. Die Löslichkeit nimmt dann gradweise ab für Aceton, Chlf., Essigester, Ä. Durch einstündiges Erhitzen dieser Chlorverb. mit der 5-fachen Menge 25%ig. wss. NH_3 auf 100° erhält man das *Triglycylglycin*, $NH_2CH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2COOH$, farbloses, kristallinisches Pulver (aus W. + A.) ohne F., gibt in alkal. Lsg. mit Cu-Salzen Biuretfärbung, und auch die wss. Lsg. nimmt beim Erwärmen Kupferoxyd mit blauvioletter Farbe auf. Es ist in W. schwerer l. als die einfacheren Polypeptide des Glycins; die wss. Lsg. reagiert sehr schwach sauer und ist fast geschmacklos. Als Nebenprod. entsteht Glycinanhydrid. Der durch gelindes Erwärmen des Tetrapeptids mit heifs gesättigter, alkoh. HCl erhaltene salzsaure *Triglycylglycinäthylester*, $C_{10}H_{19}O_5N_4Cl$, bildet feine Kristallblättchen; F. 212—214° (korr.) (nach CURTIUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1284; C. **1904**. I. 1335, F. 192—193°). Die *Benzoylverb.* $C_{15}H_{18}O_6N_4$, zeigt denselben F. 235°, den CURTIUS für die auf anderem Wege (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3227; C. **1902**. II. 1042) gewonnene Substanz angibt. — Fügt man zu einer alkal. Lsg. von Leucylglycylglycin abwechselnd in kleinen Portionen eine konz. äth. Lsg. von Bromisocapronylchlorid u. NaOH u. entfernt das unverbrauchte Säurechlorid durch Ausäthern, so wird beim Übersättigen mit HCl und Ausäthern *α-Bromisocapronylleucylglycylglycin*, $C_4H_9 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot CO \cdot NHCH_2 \cdot COOH$, erhalten; äufserst kleine, flimmernde Kristalle (aus Essigester + Ä.), F. 161 bis 162° (korr.); ll. in A., Aceton und h. Essigester, wl. in Chlf., Ä. und W. — Werden 4,2 g der soeben erwähnten Bromverb. mit 20 ccm NH_3 (D. 0,91) 1 Std. auf 100° erhitzt und die Lsg. auf dem Wasserbade unter Zusatz von A. eingedampft, so erhält man nach Entfernung des NH_4Br *Dileucylglycylglycin* (inaktiv), $NH_2 \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_4H_9) \cdot CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH_2COOH$; mkr. Nadeln (aus 50%ig. A. + Ä.), F. gegen 250° unter Zers.; fast unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Eg. Seine alkal. Lsg. gibt mit Cu-Salzen starke Biuretfär-

bung; seine wss. Lsg. schmeckt bitter und reagiert sehr schwach sauer. Es wird von Phosphorwolframsäure auch aus stark verd. Lsg. gefällt.

IV. Pentapeptide. Das einzige bisher gewonnene Glied dieser Gruppe ist das Derivat des Glykokolls. Aus Ausgangsmaterial dient das *Chloracetyltriglycylglycin*, $ClCH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, das aus Triglycylglycin u. Chloracetylchlorid wie in analogen Fällen bereitet wurde; mikrokristallin., farbloses Pulver (aus sd. W.), F. 256° (korr.) unter Gasentw., schmeckt und reagiert sauer und gibt mit Alkali u. Cu-Salzen blauviolette Färbung. Erhitzt man 2 g dieser Chlorverb. mit 10 ccm NH_3 (D. 0,91) 1 Std. auf 100°, so läfst sich durch Verdampfen der Lsg. und Zusatz von A. das *Tetraglycylglycin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [NH \cdot CH_2 \cdot CO]_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, fällen; farbloses, lockeres Pulver, bräunt sich gegen 240° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Mit Alkali u. Cu-Salzen gibt es starke Biuretfärbung und ist in A., Ä. etc. so gut wie unl., in Alkali und Mineralsäuren ll. Es unterscheidet sich vom Triglycylglycin durch geringere Löslichkeit in Wasser.

Da die natürlichen Proteïne in der Regel neben den Monoaminosäuren auch Diamino- und Oxyaminosäuren enthalten, so wurde versucht, diese gleichfalls zum Aufbau der Polypeptide zu verwenden. Man kann für diesen Zweck einerseits von den Diamino- und Oxyaminosäuren ausgehen, andererseits kann man die Monoaminosäuren kombinieren mit den Chloriden der Dihalogensäuren. Diesbezügliche Verss. sind bereits in Angriff genommen, u. berichtet Vf. vorläufig über folgendes: Wird einer Lsg. von Glykokoll in NaOH bei 0° eine äth. Lsg. von Dibrompropionylchlorid u. NaOH zugefügt, hierauf mit HCl übersättigt und ausgeäthert, so resultiert *α,β-Dibrompropionylglycin*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$; Nadeln oder Prismen, F. 147—148° (korr.), Zersetzung gegen 170° unter Gasentwickelung und Braunfärbung; ll. in Wasser, Alkohol und Aceton, wl. in Bzl. und Chlf., swl. in Äther, fast unl. in PAe. Durch Alkali, Alkalicarbonat oder NH_3 wird die Verb. schon in k., wss. Lsg. unter HBr-Abspaltung angegriffen. — Gibt man zu einer stark gekühlten Lsg. von salzsaurem Glycylglycin in NaOH unter Schütteln Dibrompropionylchlorid und NaOH und äthert die angesäuerte Fl. aus, so bleibt in der wss. Fl. *α,β-Dibrompropionylglycylglycin*, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO \cdot NHCH_2CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$, mkr., schief abgeschnittene Prismen (aus W.), F. 184° (korr.) unter Zers.; zll. in w. A. u. W., fast unl. in Ä., PAe., Bzl., Chlf. Durch wss. NH_3 wird alles Br abgespalten. — *α,β-Dibrompropionylglycylglycinester*, $C_9H_{14}O_4N_2Br_2$ (Darst. s. Orig.); Prismen (aus W.), F. 151—152° (korr.), ll. in A., Chlf. u. sd. Essigester, wl. in Bzl. und Ä., fast unl. in PAe. Behandelt man den Ester mit k. Alkali, so tritt nicht nur Verseifung, sondern auch HBr-Abspaltung ein, unter B. von *Bromacrylylglycylglycin*, $C_2H_2BrCO \cdot NHCH_2CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$; mkr. Prismen, F. 202° (korr.) unter Zers.; zll. in w. A., wl. in Aceton, Chlf., fast unl. in Ä. und PAe. Die S. reduziert in alkal. Lsg. $KMnO_4$ momentan und verliert in ammoniakalischer Lsg. schon in der Kälte Halogen. Über das hierbei entstehende Prod. soll später berichtet werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2486—2511. 25/6. [13/6.] Berlin. I. Chem. Inst. der Univ.) VOLLAND.

Edward Frankland Armstrong u. **Paul Seidelin Arup**, *Stereoisomere Glucosen und die Hydrolyse von Glucosidacetaten.* Es hat sich gezeigt, dafs aus den Pentaacetaten der Glucose und Galaktose und aus Sucroseoktoacetat die Acetylgruppen mit ungleicher, aus den Tetraacetaten der Methylglucoside u. Galaktoside aber mit gleicher Leichtigkeit abgespalten werden. KREMANNs Beobachtung (Monatshefte f. Chemie **23**. 479; C. **1902**. II. 512), dafs die beiden isomeren Pentaacetate der Glucose zu gleichen Verhältnissen hydrolysiert werden, hat sich bestätigt gefunden. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 169. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Ch. Philoche, *Untersuchungen über die Wirkung der Maltase. Konstans des Ferments. Einfluſs der Reaktionsprodukte.* Im Anschluſs an ihre früheren Vers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 779; C. **1904**. I. 1198) führt Verfasserin neue Beweise für die Beständigkeit der Maltase an. Sobald die Hydrolyse der Maltoselsg., welche polarimetrisch verfolgt wurde, nachzulassen schien, wurde von neuem Maltose der Lsg. zugefügt. Angewandt wurde eine 1%ige Maltaselsg. (Diastase Taka); die Reaktionslsgg. waren mit 5‰ Natriumfluorid versetzt. Das Enzym behielt seine ursprüngliche Wirksamkeit 38 Stdn. lang bei; die Schnelligkeit der Hydrolyse vollzog sich proportional der Menge des Ferments; die Wirksamkeit innerhalb der 38 Stunden des Vers. wurde durch die Reaktionsprodd. nicht beeinfluſst. Diese Resultate wurde bei einem Gehalt von 1—4% Maltose und 2—4% Glucose in der Versuchslsg. gewonnen. Bei 10—20% Glucosegehalt war die Verlangsamung der Hydrolyse viel beträchtlicher, jedoch schwächer, als die von Henri bei Invertineinw. auf Saccharose festgestellte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1634—36. [20/6.*].) Proskauer.

Charles E. Fawsitt, *Physikalisch-chemische Untersuchungen in der Amidgruppe.* (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **25**. 51. — C. **1904**. I. 873.) (Z. f. physik. Ch. **48**. 585 bis 592. 1/7. 1904. [Dez. 1903]. Edinburgh. Univ.) W. A. Roth-Berlin.

Berthelot, *Untersuchungen über den Cyanwasserstoff: Löslichkeit und Polymerisation.* Vf. hat das Verhalten des HCN gegenüber einer Reihe von Lösungsmitteln studiert und folgendes gefunden. Die Löslichkeit des HCN in W. von 20° wächst zunächst mit der Zeit. Nach 2 Stunden hatte 1 Vol. W. 3,50, nach 4 Stunden 4,67, nach 8 Stunden 5,20, nach 72 Stunden 8,00, nach 96 Stunden 9,7 Vol. HCN gel. Nachdem sämtlicher HCN (77 ccm) absorbiert worden war, bestand der über der Fl. befindliche Gasrest aus 7,6 ccm CO_2 und 0,4 ccm N, letztere aus dem Gas und dem W. stammend. Die wss. Fl. dürfte demnach nach einiger Zeit keine merkliche Menge von einfach gel. HCN mehr enthalten. Die Zers. des HCN in der wss. Lsg. beginnt sofort u. wird rasch eine vollständige oder nahezu vollständige; sie besteht nicht aus einer einfachen Wasseraufnahme, wie die B. von CO_2 beweist. Man kann also keinenfalls von einer n. und rein physikalischen Löslichkeit des HCN in W. sprechen. — Absoluter A. löste sofort 26 Vol., nach 4 Stdn. 39, nach 48 Stdn. 89, nach 4 Tagen 225 Vol. HCN. Nachdem etwas mehr als 1 l HCN absorbiert worden war, blieben nur 2 ccm N zurück. Die Fl., welche keinen freien HCN mehr enthielt, hatte sich inzwischen gebräunt u. einen braunen Nd. abgeschieden; zugleich nahm sie einen widerlichen Geruch nach Carbylamin und Cyanestern an. Der HCN wird also von absolutem A. sofort und anscheinend unbegrenzt zers., so daſs es sich hier in keinem Augenblick um eine Löslichkeit mit bestimmten Lösungskoeffizienten handelt. — 1 Vol. Eg. löste sogleich 42 Vol. HCN; nach 3 Tagen war die Menge auf 49—50 Vol. gestiegen, um dann nahezu konstant zu bleiben. Die Fl. war farblos geblieben u. enthielt groſse Mengen von freiem HCN, daneben aber auch geringe Mengen von festen Polymerisationsprodd. — Beim Chlf., Bzl. und Terpentinöl nähern sich die Resultate den n. Gesetzen einer rein physikalischen Löslichkeit. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1649—52. [27/6.*].) Düsterbehn.

Berthelot, *Untersuchungen über den Cyanwasserstoff und seine Reaktion hinsichtlich des Kaliumcyanids.* Vf. hat eine Unters. über die Existenz von Polycyaniden angestellt und zu diesem Zweck das Verhalten von HCN gegenüber wss. u. alkoh. KCN-Lsgg., einer wss. K_4FeCy_6-Lsg., sowie einer essigsauren KCN-Lsg. studiert. Die Resultate waren folgende. Beim Einleiten von HCN in die wss. KCN-Lsg. verbinden sich mehrere Mol. HCN mit einem KCN-Mol. unter B. von —

wahrscheinlich zahlreichen — komplexen Salzen, deren Kondensation in allem an diejenige der Rhodizonate und Croconate erinnert. Beim Ferrocyankalium korrespondieren die Erscheinungen mit der Rk. des Alkalicyanids, die indessen durch die Verb. des letzteren mit dem Eisencyanid abgeschwächt ist und einer gewissen Dissociation des Doppelsalzes entspricht. Eine essigsaure Lsg. von KCN im Verhältnis von KCN + $C_2H_4O_2$ absorbiert HCN unter Bräunung; nach 2 Wochen ist sämtlicher HCN unter B. von etwas CO_2 verschwunden. Durch eine alkoh. KCN-Lsg. wird HCN sehr rasch unter Bräunung und B. eines Nd. absorbiert. Wie bei der Einw. von HCN auf A. allein bilden sich auch hier reichliche Mengen flüchtiger, komplexer Verbb. des Alkoholmoleküls. — Die erhaltenen Resultate zeigen von neuem die aufserordentlich starke Befähigung des HCN zur B. von Polymerisations- u. Kondensationsprodd., deren Zunahme eine unbegrenzte ist, u. die durch Vereinigung des HCN mit seinen Lösungsmitteln, wie W., A. u. KCN, entstehen. (C. r. d. l'Acad. **138**. 1653—56. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Hamonet, *Synthesen in der Pentamethylenreihe: Diamylin des Pentandiols,* $C_5H_{11}O(CH_2)_4OC_5H_{11}$; *Dibrompentan-1,5 und Dijodpentan-1,5.* Läfst man nach dem vom Vf. vor kurzem (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 975; C. **1904**. I. 1400) beschriebenen Verf. Methylenbromamylin, $C_5H_{11}OCH_2Br$, auf die Mg-Verb. des Tetramethylenbromamylins, $BrMg(CH_2)_4OC_5H_{11}$, einwirken, so bildet sich neben stärker kondensierten Prodd. und etwas *Butylamyläther*, $C_4H_9OC_5H_{11}$, Kp_{756}. 157°, dessen B. durch die Einw. von W. auf nicht in Rk. getretenen $BrMg(CH_2)_4OC_5H_{11}$ ihre Erklärung findet, *Pentamethylendiamylin*, $C_5H_{11}O(CH_2)_5OC_5H_{11}$, in einer Ausbeute von etwa 60%. Bewegliche Fl., Kp_{20}. 159—160°, Kp_{750}. 276—277°, D^{18}. 0,844. Durch vorsichtige Einw. von HBr-Gas auf dieses Pentamethylendiamylin in der Kälte erhält man das *Pentamethylenbromamylin-1,5*, $C_5H_{11}O(CH_2)_5Br$, schwach riechende, in einer Kältemischung aus CO_2 + Ä. nicht erstarrende Fl., Kp_{20}. 130—131°. Läfst man HBr-Gas auf eine 50%ig. Eg.-Lsg. des Pentamethylendiamylins einwirken u. erhitzt die M. sodann im Rohr auf dem Wasserbade, so erhält man *Dibrompentan-1,5*, Fl., Kp_{20}. 111—112°, Kp_{765}. 221°, D^{18}. 1,706, erstarrt im Kältegemisch aus CO_2 + Ä., F. —34 bis —35°. In analoger Weise entsteht das *Dijodpentan-1,5*, weifse Kristalle, F. +9°, Kp_{20}. 149°, D^{18}. 2,194. — Das Dibrompentan-1,5 von GUSTAVSON u. DEMJANOW (J. f. pr. Chem. [2] **39**. 542; C. **89**. II. 178) vom Kp. 205—206°, später 208 bis 214°, welches diese Forscher aus dem durch Einw. von HNO_2 auf Pentamethylendiamin erhaltenen Pentamethylenglykol darstellten, war jedenfalls kein einheitliches Prod. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1609—12. [20/6.*].) DÜSTERB.

Heinrich Goldschmidt und **Kristian Ingebrechtsen**, *Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre.* (Kurzes Ref. nach Z. f. Elektrochemie **9**. 725; C. **1903**. II. 785.) Statt einer Rk. zehnter Ordnung, die die vollständige Reduktion zu Aminokörpern darstellen würde, liegt bei konstanter HCl-Konzentration und variierender Konzentration der Nitro- und der Zinnverb. eine Rk. zweiter Ordnung vor. Es entstehen, wie bei der elektrolytischen Reduktion, Nitrosokörper, die, wie Verss. mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin u. p-Nitrosophenol u. $SnCl_2$ zeigen, momentan reduziert werden. Die momentane Reduktion beruht nicht auf der sonstigen Konstitution der Körper, sondern nur auf dem Vorhandensein der NO-Gruppe. Da die Rk. der ersten Potenz der HCl-Konzentration proportional verläuft, wirkt nicht das $Sn^{\cdot\cdot}$-Ion, sondern das komplexe Anion $SnCl_3'$, bezw. $SnBr_3'$. Die Rk. sollte trimolekular sein, ist aber bei dem grofsen, von den Vff. angewendeten Säureüberschufs scheinbar bimolekular. Das $SnBr_3'$-Ion wirkt 7,8-mal so stark als das $SnCl_3'$-Ion. Die fast gleichen Potentialdifferenzen zwischen Pt u. einer Normalelektrode in 0,2-n. $SnCl_2$ + 1-n. HCl und 0,2-n. $SnBr_2$ + 1-n. HBr (—0,415 und —0,422 Volt)

zeigen, daſs die Natur des Halogens elektrochemisch kaum in Betracht kommt. Zusatz von reduzierbaren Stoffen zu der Lsg. ist von geringem Einfluſs. Cl- und Br-Verbb. verhalten sich gleich. Untersucht werden mit $SnCl_2$ *m-Nitrobenzolsulfosäure* ($K.$ = 4,38 bei 1-n. HCl u. 25°, 9,16 bei 35°, 18,47 bei 45°), *p-Nitrotoluolsulfosäure* ($K.$ = 1,86 bei 1-n. HCl und 25°, 3,76 bei 35° u. 7,70 bei 45°), *m-Nitrobenzoesäure* ($K.$ = 3,83 bei 1-n. HCl und 25°), *o-Nitrobenzoesäure* ($K.$ = 7,31 bei 1-n. HCl u. 25°), *m-Nitranilin* ($K_{25.}$ = 10,48), *p-Nitranilin* ($K_{25.}$ = 6,03), *o-Nitranilin* (s. unten), *3-Nitro-4-toluidin* (s. u.), *2-Nitro-4-toluidin* ($K_{25.}$ = 7,03), *4-Nitro-2-toluidin* ($K_{25.}$ = 5,07, $K_{35.}$ = 11,39, $K_{45.}$ = 25,3), *5-Nitro-2-toluidin* ($K_{25.}$ = 5,10), *6-Nitro-3-toluidin* ($K_{25.}$ = 4,84). Mit $SnBr_2$ werden untersucht *m-Nitrobenzolsulfosäure* ($K_{25.}$ = 34,2, $K_{35.}$ = 63,3), *m-Nitrobenzoesäure* ($K_{25.}$ = 28,9, $K_{35.}$ = 59,5, $K_{45.}$ = 108,7), *2-Nitro-4-toluidin* ($K_{25.}$ = 56,2), *p-Nitrophenol* ($K_{25.}$ = 1,04, $K_{35.}$ = 2,16, $K_{45.}$ = 4,28).

Nitrosodimethylin, $[(CH_3)_2N \cdot NO]$ wird von $SnCl_2$, HCl bei 25° nicht angegriffen. Bei o-Nitranilin und 3-Nitro-4-toluidin wächst die Reduktionsgeschwindigkeit mit wachsendem HCl-Gehalt zu rasch; das Toluidin wird auffallenderweise rascher reduziert als das Anilin. Bei beiden ist ein Teil der Base bei hohem HCl-Gehalt als Ion vorhanden. Die Vff. bestimmen die hydrolytischen Konstanten der HCl-Verbb. beider Basen aus der Löslichkeitserhöhung in HCl analytisch u. finden für o-Nitranilin 0,875, für 3-Nitro-4-toluidin 0,241, woraus sich die Affinitätskonstanten zu $1{,}5 \times 10^{-14}$ u. $5{,}4 \times 10^{-14}$ berechnen; sie verhalten sich fast wie die des Anilins zu der des p-Toluidins. Die Vff. berechnen die Reduktion der Ionen beider Nitrokörper u. finden $K_{25.}$ = 39,3, bezw. 34,2, also jetzt für die methylierte Verb. einen kleineren Wert. 10° Temperaturerhöhung verdoppelt die Geschwindigkeit der Reduktion bei Ggw. von $SnCl_2$ und $SnBr_2$. Das Gleichgewicht zwischen Halogenin-Halogenwasserstoffverbb. ändert sich also beim Chlorür und Bromür in derselben Weise mit der Temperatur. Die o-Nitroverbindungen werden, wenn die NO_2-Gruppe nicht in o-Stellung zu einer CH_3-Gruppe steht, am raschesten reduziert. Ganz allgemein setzt die Einführung einer CH_3-Gruppe die Reduktionsgeschwindigkeit eines Nitrokörpers herab. Bei den Nitrobasen reagieren hauptsächlich die Basenionen, die elektrisch neutralen Molekeln reagieren sehr langsam. Bei den nitrierten Sulfosäuren beziehen sich die Konstanten wahrscheinlich auf Gemische von Ionen mit neutralen Molekeln. Bei der Nitrobenzolsulfosäure scheinen die elektrisch neutralen Molekeln eine gröſsere Reduktiongeschwindigkeit zu besitzen als die Ionen. Während Chinonoxim durch $SnCl_2$ mit unendlich groſser Geschwindigkeit reduziert wird, p-Nitroanilin die Konstante 6,03 besitzt, ist sie für das p-Nitrophenol abnorm klein, 0,133. Der Körper scheint auch gegen andere Reduktionsmittel stabil zu sein. (Z. f. physik. Ch. **48**. 435—66. 21/6. Christiania. Chem. Univ.-Lab.) W. A. Roth-Berlin.

Fr. C. C. Hansen, *Gefrierpunkt des Nitrobenzols.* Der F. des reinsten Nitrobenzols ist nicht 5,23°; das bei dieser Temperatur erstarrende Nitrobenzol wird bei 6,5° unter Abscheidung von feinen Wassertröpfchen trübe. Über konz. H_2SO_4, KOH lange getrocknete Substanz oder unter Absaugung der Dämpfe gekochte hat einen F. von 5,71—5,72° und trübt sich nicht. Beim Stehen an feuchter Luft sinkt der F. wieder rasch auf 5,2°. Der Gefrierpunkt zwischen 5,2 und 5,3° scheint einem relativen Sättigungspunkt des Nitrobenzols an W. zu entsprechen. Durch kurzes Kochen ist der F. leicht bis 5,5° zu bringen; das letzte W. wird stärker festgehalten. (Z. f. physik. Ch. **48**. 593—98. 1/7. [21/5.] Kopenhagen.) W. A. Roth-Berlin.

Walter Noel Hartley, *Das Absorptionsspektrum des p-Nitrosodimethylanilins.* Die dem *Benzochinon* gewöhnlich zugeschriebene Formel ist mit dessen oxydieren-

den Eigenschaften weniger verträglich als die Peroxydformel; ein unreduzierter Benzolring steht ferner auch mit den optischen Eigenschaften der Substanz im Einklang, denn ihr Spektrum hat starke Absorptionsbänder aufzuweisen. Die gewöhnliche Formel enthält den partiell reduzierten C-Ring, wie er in hydroaromatischen Verbb. auftritt, und deren Spektra sind alle durch Abwesenheit von Absorptionsbändern charakterisiert. Die Absorptionsbänder im Ultraviolett erscheinen stets gemeinschaftlich mit der Erzeugung von Farben, auch dann, wenn die untersuchte Substanz keine sichtbare Farbe zeigt, und solche Substanzen sind in Wirklichkeit Chromogene (J. Chem. Soc. London **51**. 154; C. **87**. 113). Nitrosoverbb. der aromatischen Reihe zeigen eine starke und ausgedehnte Selektivabsorption im Ultraviolett, welche die Möglichkeit annehmen liefs, sie von den ihnen verwandten Oximen zu unterscheiden.

Die Absorption, welche das *p-Nitrosodimethylanilin* an dem weniger brechbaren Ende verursacht, erstreckt sich bis ins Infrarot; an dem brechbareren Ende reicht sie bis weit ins Ultraviolett. Die durchgelassenen Strahlen beschränken sich auf ein Band von gelbem u. grünem Licht, das an beiden Seiten durch ein Band von starker Absorption begrenzt ist. — Zwischen *p-Nitrosophenol* oder Chinonoxim und p-Nitrosodimethylanilin scheint, nach ihren Spektren zu schliefsen, ein entschiedener Konstitutionsunterschied zu bestehen, der nicht einfach auf dem Ersatz einer OH-Gruppe durch $N(CH_3)_2$ beruhen kann. — Die alkylsubstituierten Phenole und Aniline absorbieren wechselnde Mengen Ultraviolett, ohne dafs sich die Absorption in das sichtbare Spektrum ausdehnt; die Einführung von NO dehnt im Gegensatz zur NOH-Gruppe die Absorption bis weit in die gefärbten Strahlen aus. Es scheint dies eine charakteristische Wirkung der Nitrosylgruppe in Verb. mit dem Benzolring zu sein. — Wenngleich p-Nitrosodimethylanilin eine starke Absorption der Strahlen im Blau und Violett verursacht, so wird doch bei bestimmter Verdünnung der gröfsere Teil des Ultravioletts durchgelassen.

Diese Beobachtung erklärt die Wirkung des WOODschen Schirms, welcher die sichtbaren Strahlen abschneidet und einige der ultravioletten durchläfst. Beim Prüfen der Lagg. von p-Nitrosodimethylanilin zeigte sich, dafs einige rote Strahlen noch durchgelassen wurden, aber es ist ganz gut möglich, die Dicke der Lagg. so zu regulieren, dafs mit einer Quarzlinse und elektrischem Licht das, was als völlige Dunkelheit erscheint, die Fluoreszenz von Urannitrat und Ba-Pt-Cyanür verursacht. Die Kristalle waren am hellsten, wenn einige dunkle oder schwach blaue Strahlen durchgelassen wurden. — Eine Lsg. von p-Nitrosophenol ist vermutlich ein Gemisch zweier tautomeren Formen, eines Phenols und eines Oxims. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 160—61. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

K. Fries, *Über die Einwirkung von Brom auf die halogenwasserstoffsauren Salze der aromatischen Amine.* Vf. hat beobachtet, dafs die primären Reaktionsprodd. von Brom auf die halogenwasserstoffsauren Salze aromatischer Aminoverbb. nicht substituierte, sondern additionelle Verbb. darstellen. Diese Bromadditionsprodd. sind hellgelb bis tiefdunkelrot gefärbte, meist sehr unbeständige Körper; viele sind nur bei tiefen Temperaturen und bei Ggw. eines grofsen Überschusses von Halogenwasserstoffsäure zu isolieren, andere wieder nur an Farberscheinungen und typischen Rkk. zu erkennen. An halogenentziehende Mittel, wie Aceton und Bisulfit, geben alle diese Verbb. das angelagerte Br leicht wieder ab, manche verlieren das Br schon beim Liegen an der Luft. Eigentümlich für sämtliche Bromide ist ihre Fähigkeit, sich in substituierte Verbb. umzuwandeln. — Bei den bromwasserstoffsauren Salzen der aromatischen Amine wurden folgende drei Arten von Perbromiden beobachtet:

I. $(Ar \cdot NX_2 \cdot HBr)_2Br$, II. $(Ar \cdot NX_2 \cdot HBr)Br$, III. $(Ar \cdot NX_2 \cdot HBr)Br_3$,
Ar = Aryl, X = H, Alkyl, Aryl.

Die von den chlorwasserstoffsauren Salzen sich ableitenden Bromide sind weit unbeständiger als die bromwasserstoffsauren Verbb. u. entsprechen der Formel:

IV. $(Ar \cdot NX_2 \cdot HCl)Br_2$.

Die einzige bisher bekannte von SAMTLEBEN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1145; C. **98**. II. 32) dargestellte Perbromverb. einer aromatischen Base entspricht nicht der von SAMTLEBEN angenommenen Formel $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$, sondern ist wahrscheinlich ein Derivat des *p-Bromdiäthylanilins*.

Die Umwandlung der Bromadditionsprodd. in substituierte Verbb. verläuft namentlich bei primären und sekundären Aminen glatt. Die Perbromide tertiärer Basen mit freier p- und freien o-Stellungen zur Aminogruppe lagern sich ebenfalls leicht in Substitutionsprodd. um, während — falls die p-Stellung zur Aminogruppe substituiert ist — eigenartige Nebenrkk. eintreten. So gibt z. B. das Mono- u. Dibromid des bromwasserstoffsauren p-Bromdimethylanilin mit W. in erheblicher Menge ein Perbromid des Tetramethylbenzidins. Bei Bromadditionsprodd. von Salzen tertiärer Basen, bei denen die p- und eine o-Stellung zur Aminogruppe besetzt ist, findet zwar ebenfalls noch Kernsubstitution statt, aber gleichzeitig wird Bromalkyl abgespalten unter B. der entsprechenden sekundären Basen (s. experimenteller Teil). — In einer Anmerkung berichtet Vf. noch über eine Beobachtung, die er weiter zu verfolgen gedenkt. Leitet man in eine Auflösung von Brom u. Ä. unter Eiskühlung HBr ein, so erhält man eine in roten Blättchen kristallisierende Verb., die bei höheren Temperaturen wieder in Ä., Br und HBr zerfällt und wahrscheinlich ein perbromwasserstoffsaures Oxoniumsalz darstellt (vgl. BAEYER und VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 2692; C. **1901**. II. 973).

Experimenteller Teil. Perpromide des p-Bromdimethylanilinbromhydrats. 1. Setzt man zu 12 g Dimethylanilin in 30 ccm Eg. tropfenweise unter Kühlung 24 g Brom hinzu, so erhält man die *Verb.* $[C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr]Br$, rote Prismen (aus Eg.), F. 107°; ll. in Chlf. u. w. Eg., wl. in Bzl., unl. in Ä. u. Bzn. An halogenentziehende Mittel gibt es 1 Atom Br ab unter B. von Bromdimethylanilin. Versetzt man eine Lsg. des Perbromids in Eg. mit wasserfreiem Na-Acetat, so fällt auf Zusatz von NH_3 ein Gemisch gleicher Teile *Monobrom-* und *Dibromdimethylanilin*, während das Bromid in festem oder gel. Zustande, mit W. versetzt, reichlich ein Perbromid des Tetramethylbenzidins bildet (s. unten). — 2. Die *Verb.* $[C_6H_4Br \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr]Br_3$ gewinnt man aus dem bromwasserstoffsauren p-Bromdimethylanilin mit der molekularen Menge Brom oder durch Einw. von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Dimethylanilin; dunkelrote, schiefwinklige Tafeln (aus Eg.) oder sechsseitige Säulen (aus Chlf.), F. 70—75°. Versetzt man seine Eg.-Lsg. mit wasserfreiem Na-Acetat bis zur Entfärbung, so fällt auf Zusatz von H_2O das *o,p-Dibromdimethylanilin;* farblose Fl., Kp_{749}. 275°. — Pt-Doppelsalz, $(C_8H_{10}NBr_2)_2PtCl_6$; goldgelbe Nadeln (aus verd. HCl). — Bei Einw. von H_2O auf das Perbromid entsteht neben Dibromdimethylanilin das braunrote, kristallinische *Perbromid des Tetramethylbenzidinbromhydrats*, $[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr]_2Br_4$; F. 158° unter HBr-Entw., swl. in k. Eg., Bzl., Chlf. und Ä. Mit Soda u. Alkali färbt sich das Bromid blaugrün, beim Behandeln mit Bisulfit hinterbleibt *Tetramethylbenzidin*, $C_{16}H_{20}N_2$, flache Nadeln (aus A.), F. 198°.

Perbromide des o,p-Dibromdimethylanilinbromhydrats. 1. Gibt man zu einer Lsg. von 7,2 g bromwasserstoffsaurem Dibromdimethylanilin in 15 ccm Eg. tropfenweise 0,8 g Brom, so erhält man die *Verb.* $[C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr]_2Br$ in schiefwinkligen Tafeln von grünschwarzem Oberflächenglanz, die beim Zerreiben

ein leuchtend rotes Pulver geben; F. 135° unter Zers. Setzt man zu der Lsg. von 1 Mol.-Gew. des Bromids $1^1/_2$ Mol.-Gew. Brom, so resultiert das *Dibromid des bromwasserstoffsauren Dibromdimethylanilins*. — 2. Die *Verb.* $[C_6H_3Br_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HBr]Br_2$ bildet sich aus molekularen Mengen des o,p-Dibromdimethylanilinbromhydrats und Brom in Eg.- oder Chlf.-Lsg.; Prismen, F. 102°; zwl. in Eg., leichter in Chlf., unl. in Ä. und Bzl. An der Luft entsteht unter Bromverlust das oben beschriebene bromärmere Perbromid als braunschwarzes, kristallinisches Pulver. Verss., das Dibromid in üblicher Weise mittels Na-Acetat in Eg.-Lsg. oder mittels H_2O in ein Tribromdimethylanilin umzuwandeln, verliefen negativ; es entstand stets das *o,o,p-Tribrommonomethylanilin* (F. 37°). Bei Behandlung des Perbromids mit H_2O oder bei direkter Einw. von Br auf Tribrommonomethylanilin bildet sich außerdem in geringer Menge ein in A. wl., in rhombischen Täfelchen kristallisierender Körper (F. 260°), dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

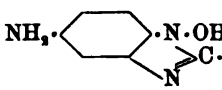
Das bereits von E. Fischer und Windaus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1971; C. **1900**. II. 323) dargestellte u. irrtümlicherweise als Stickstoffbromid, $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NHBr \cdot HBr$, bezeichnete *Perbromid des asymm.-m-Xylidinbromhydrats*, $[C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_3Br]Br_2$, wandelt sich beim Lösen in Eg. in *bromwasserstoffsaures Monobromxylidin* um. Auf Zusatz von H_2O färbt es sich blauschwarz, dabei entsteht neben säureunl. Harzen das Bromxylidin. Das an der Luft oder im Exsikkator über Kali getrocknete Bromid hinterläßt nicht *Bromxylidin* (vgl. Fischer und Windaus), sondern zum größten Teil *Xylidinbromhydrat*, das durch Überführung in das Acetxylid (F. 129°) identifiziert wurde. Vf. sieht obiges Perbromid infolgedessen nicht als ein Stickstoffbromid, sondern als Bromadditionsprodukt an. — Aus asymm. m-Xylidin mit der auf 2 Mol. berechneten Mengen Br oder aus molekularen Mengen Br und Bromxylidinbromhydrat in Eg.-Lsg. entsteht das *Perbromid des Monobromasymm.-m-xylidinbromhydrats*, $[C_6H_2Br(CH_3)_2 \cdot NH_3Br]Br_2$; rote Tafeln (F. 134° unter Zers.), die beim Stehen an der Luft unter Rückbildung von *Bromxylidinbromhydrat* Brom verlieren.

Gibt man zu einer Mischung von 20 ccm Eg. und 5 ccm konz. HBr unter Kühlung 2,65 g o,p-Dibrommonomethylanilin u. hierauf rasch 1,6 g Brom, so läßt sich das *Perbromid des bromwasserstoffsauren o,p-Dibrommonomethylanilins*, $[C_6H_2Br_2 \cdot N(CH_3)H_2Br]Br$, isolieren; gelbrote, anscheinend trikline Säulen (aus Eg.), F. 125° unter Zers.; ll. in Chlf., wl. in Ä.; an der Luft ziemlich beständig. Erwärmt man die Eg.-Lsg. des Perbromids längere Zeit auf Zusatz von etwas H_2O, so wird aus der farblos gewordenen Lsg. durch H_2O ein Gemisch gleicher Teile *o,p-Dibrommonomethylanilin*, $C_7H_7NBr_2$ (silbergraue Blättchen aus A., F. 48°), und *o,o,p-Tribrommonomethylanilin*, $C_7H_6NBr_3$ (Nadeln aus A., F. 37°), gefällt. Die Unters. wird fortgesetzt und auch auf mehrwertige Amine ausgedehnt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2338—46. 11/6. [21/5.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) Volland.

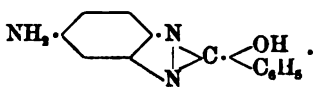
K. Bertels, *Über Nitroso-m-phenylendiamin*. Täuber u. Walder (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 2116; C. **1900**. II. 1107) fanden, daß m-Phenylendiamin in saurer Lsg. durch Nitrit bei schneller Vermischung der Agenzien nicht ganz in Farbstoff (Bismarckbraun) umgewandelt, sondern zum Teil direkt im Kern nitrosiert wird. Vf. hat die dabei erhaltene Nitrosobase näher untersucht. Für das Nitroso-m-phenylendiamin durfte die Konstitution 1,2,4 vermutet werden, und um dies zu beweisen, wurde die Base mittels H_2O_2 unter Zusatz von NH_3 oxydiert und in salzsaurer Lsg. mittels Sn reduziert. Die erhaltenen Prodd. erwiesen sich als identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten *1,2,4-Nitro-m-phenylendiamin*, bezw. *1,2,4-Triaminobenzol*. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. — Da ferner sowohl p-Nitrosoanilin als auch Nitro-m-phenylendiamin durch Einw. von Alkalilauge unter B. der entsprechenden Phenole 1 Mol. NH_3 abspalten, war für

Nitroso-m-phenylendiamin dasselbe zu erwarten. Es resultiert in der Tat *Nitrosoaminophenol*, $C_6H_6O_2N_2$, seidenweiche, rote Nadeln (aus viel h. W.), F. 200° unter Zers.; l. in h. W., Alkalilauge, konz. HCl, kaum l. in absol. A., unl. in Ä., Bzl. und Chlf. — Um nun nachzuweisen, welche der beiden Aminogruppen des Nitroso-m-phenylendiamins durch Hydroxyl ersetzt worden war, wurde obiges Phenol in salzsaurer Lösung mittels Sn reduziert. Hierbei schied sich ein Zinndoppelsalz, $C_6H_{10}ON_2Cl_4Sn$, aus (dunkelgoldgelbe Kristalle), das, in HCl gel., ein Chlorhydrat des Diaminophenols, $C_6H_{10}ON_2Cl_2$, lieferte. Dasselbe gab, mit Benzaldehyd auf 100° erhitzt, die LADENBURGsche Rk. der Chlorhydrate aromatischer o-Diamine (HCl-Entw.). Aufserdem lieferte die Darst. eines Chinoxalinderivats durch Kondensation des Diaminophenols mit Benzil den definitiven Beweis für die o-Stellung der Aminogruppen. KÖHLERs Angabe (J. f. pr. Chem. [2] **29**. 269) der Leichtlöslichkeit des *3,4-Diaminophenylchlorhydrats* in HCl ist somit nicht zutreffend. Das oben erwähnte *p-Oxydiphenylchinoxalin*, $C_{20}H_{14}ON_2$ (Darst. s. Original), ist mit dem von AUTENRIETH u. HINSBERG dargestellten Chinoxalin identisch. Damit ist bewiesen, dafs das Nitroso-m-phenylendiamin bei Einw. von NaOH die zur Nitrosogruppe in p-Stellung befindliche Aminogruppe abspaltet.

Kristallisierte Acetyl- u. Benzoylverbb. der Nitrosobase konnten nicht erhalten werden, wohl aber durch Kondensation mit Benzaldehyd eine *Dibenzylidenverb.* $C_{20}H_{15}ON_3$; gelbliches, lockeres Pulver, F. 240° unter plötzlicher Gasentw. Kocht man diese Verb. mit verd. HCl, so scheidet sich unter Benzaldehydentw. ein heller Körper ab, der auch direkt beim Erwärmen der Nitrosobase mit Benzalchlorid oder mit Benzaldehyd u. verd. HCl entsteht. Das Chlorhydrat bildet fast weifse Nadeln; die Base wurde durch Na-Acetat gefällt u. aus h. W. umkristallisiert. Die mannigfachen Verss. haben ergeben, dafs hier nicht das zu erwartende Triphenylmethanderivat, sondern eine Monobenzylidenverb. vorlag:



oder:



Die saure Rk. der Verb. macht die zweite Formel wahrscheinlicher. Die Verb. reagiert wie ein primäres Monamin, ist leicht diazotierbar, und diese Diazoverb. bildet mit β-Naphtol und Naphtionsäure rote Farbstoffe. Das *Benzimidazol* bildet hellbraungelbe Nädelchen, F. 164°; l. in W. u. verd. A., ist beständig gegen HCl.

p-Nitroso-m-aminophenol gibt in gleicher Weise mit Benzaldehyd ein Kondensationsprod. (mit 1 Mol. H_2O). Merkwürdig bei diesen Kondensationen ist das Verhalten der Nitrosogruppe des Nitrosophenylendiamins oder des Nitrosoaminophenols. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2276—82. 11/6. [17/5.].) VOLLAND.

Friedrich Dreyer, *Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen.* Vf. untersucht als langsam kristallisierende Substanz *Formalin*, von dem er einige physikalische Daten genau bestimmt (F. 46,82° korr., spezifische Wärme kristallisiert [0—19°] 0,303, fl. [47—18°] 0,420, Schmelzwärme 28,3). Neben der gewöhnlichen Modifikation existiert noch eine bei 20° schm., die eine gröfsere Neigung zu spontaner Kristallisation hat, als die stabilere. Die Kristallisationsgeschwindigkeit mit u. ohne Zusatz wird zwischen 0 u. 30° genau bestimmt. Als Zusatzkörper kommen Acetanilid, A., Benzophenon, Benzil, Glycerin, Methylalkohol zur Verwendung. Methyl- u. Äthylalkohol können die Kristallisationsgeschwindigkeit anfangs erhöhen; nach Erreichung eines Maximums findet man meist einen schwachen Abfall. Nur bei 35° sinken alle Kurven rasch ab. Benzophenon, Benzil u. Glycerin beeinflussen die Kristallisationsgeschwindigkeit fast in der gleichen Weise, Acetanilid, das einem

dritten Typus angehört, setzt sie stärker herab. Mit wachsender Menge des Zusatzkörpers wird die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit und deren absoluter Wert erniedrigt. Nicht die Badtemperatur, sondern die durch die Größe der Schmelzwärme und die kristallisierende Menge bedingte Temperatur an der Kristallisationsgrenze reguliert die Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Kristallisationstemperatur wird nach dem RAOULTschen Gesetz durch Zusätze erniedrigt; außerdem kann die Kristallisationsgeschwindigkeit sekundär durch die Änderung der Viskosität der Schmelze beeinflußt werden, daher die beschleunigende Wirkung von A.-Zusatz. Die Kristallisationsgeschwindigkeit des Formanilids ist bei 30° am größten; oberhalb dieser Temperatur wirken Zusätze stets erniedrigend und weit stärker als unterhalb (TAMMANN). Stellt man für Lagg. von Acetanilid u. Benzophenon in Formanilid die maximalen Kristallisationsgeschwindigkeiten als Funktion der Schmelztemperaturen dar, so erhält man verschiedene Kurven; jeder Zusatz hat also einen spezifischen Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit. Die v. PICKARDTsche Regel, nach der man die Molekulargewichte von Beimengungen aus ihrem Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit berechnen kann (Z. f. physik. Ch. **42**. 17; C. **1902**. II. 1380), bestätigt sich nicht; die von v. PICKARDT als anormal angesehenen Körper haben nach kryoskopischen Unterss. des Vfs. durchweg normale Molekulargewichte. (Z. f. physik. Ch. **48**. 467—82. 21/6. [Febr.] St. Petersburg.) W. A. ROTH-Berlin.

Frederick Daniel Chattaway, *Stickstoffchloride, welche zwei am Stickstoff haftende Halogenatome enthalten.* Beständige, gut kristallisierende Verbb. von der Formel $R \cdot SO_2 \cdot NCl_2$, wie ihrer einige schon von KASTLE, KEISER und BRADLEY (Amer. Chem. J. **18**. 491; C. **96**. II. 249) beschrieben sind, lassen sich gewinnen durch Auflösen der Sulfamide in Chlorkalklsg. und Zufügen von Essigsäure. Die Dichlorsulfamide werden auch durch sd. W. nicht leicht hydrolysiert; in kaustischem Alkali lösen sie sich, wie es scheint, unter B. von Salzen der Monochlorsulfamide, die aus W. umkristallisiert werden können. Mit HCl, HJ oder Äthylalkohol erfolgt heftige Rk.; die Sulfamide werden regeneriert und Cl, J oder Äthylhypochlorit in Freiheit gesetzt. Bei raschem Erhitzen zersetzen sich die Dichlorsulfamide unter schwacher, die Tetrachlordisulfamide unter heftiger Explosion. — Die folgenden Verbb. wurden dargestellt. *Bensolsulfodichloramid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$, farbl. Platten, F. 76°; *p-Toluolsulfodichloramid*, $CH_3 \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$, vierseitige Prismen, F. 83°; *o-Toluolsulfodichloramid*, $CH_3 \cdot {}^1C_6H_4{}^2 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$, farblose Platten, F. 33°; *m-Nitrobensolsulfodichloramid*, $NO_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$, blaßgelbe, sechsseitige Platten, F. 121°; *o-Nitrotoluol-p-sulfodichloramid*, $C_6H_3(NO_2)^3(CH_3)^4 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$, blaßgelbe, vierseitige Prismen, F. 101°; *Bensol-m-disulfotetrachloramid*, $C_6H_4(SO_2 \cdot NCl_2)_2{}^{1,3}$, farbl. Rhomben, F. 128°; *Naphtalin-1-sulfodichloramid*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$, blaßgelbe Platten, F. 91°; *Naphtalin-2-sulfodichloramid*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$, farblose Platten, F. 68°; *Naphtalin-2,7-disulfotetrachloramid*, $C_{10}H_6(SO_2 \cdot NCl_2)_2$, farbl. Pyramiden, F. 165°; *Anthrachinon-2-sulfodichloramid*, $C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2 \cdot NCl_2$, gelbe Platten, F. 177°. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 167—68. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Frederick Daniel Chattaway, *Sulfophenylchloramide und Sulfotolylchloramide.* Nach Angabe von RAPER, THOMPSON u. COHEN (J. Chem. Soc. London **85**. 371; C. **1904**. I. 1411) ist *Bensolsulfophenylchloramid* zu unbeständig, als daß es in reinem Zustande isoliert werden könnte; indes können diese und ähnliche Verbb. leicht erhalten werden, wenn man die Ggw. katalytischer Agenzien vermeidet, die Umlagerung zu Stande bringen. Die Verbb. sind gut kristallisierte, verhältnismäßig beständige Substanzen und zeigen das charakteristische Verhalten der Chloraminoderivate. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 168—69. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Ernst Murmann, *m-Trinitrokresol.* F. des ganz reinen, mehrmals durch W. und Chlf. umkristallisierten m-Trinitrokresols wurde jedesmal zu 109,5° gefunden, nicht wie bisher angegeben zu 106°. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 273. 15/6.) WOY.

R. Delange, *Über zwei Homologe des Brenzkatechins.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **130**. 659; C. **1900**. I. 812.) Zur Darst. des Äthylbrenzkatechins ging Vf. vom Äthylmethylenbrenzkatechin (KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3595; C. **1903**. II. 1364) aus, indem er dasselbe durch PCl_5 bei 140—150° in das unbeständige *Dichlormethylendioxyäthylbenzol*, Kp_{20}. 133—135°, überführte:

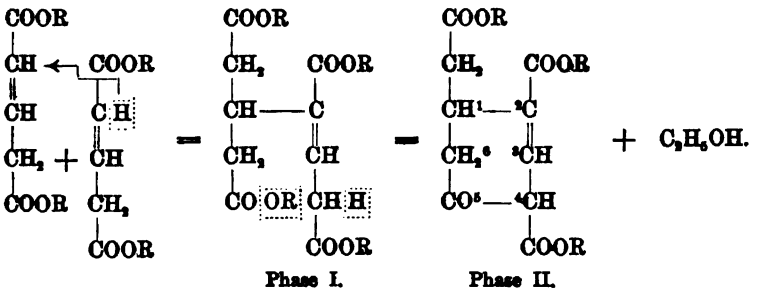
$$C_2H_5 \cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}CH_2 + 2PCl_5 = C_2H_5 \cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}CCl_2 + 2HCl + 2PCl_3.$$

Dieses Dichlorderivat geht durch Behandlung mit Eisw. in Ggw. von $CaCO_3$ in *Äthylbrenzkatechincarbonat*, $C_2H_5 \cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}CO$, leicht bewegliche Fl., Kp_{12}. 135 bis 137°, durch Behandlung mit sd. W. in *Äthylbrenzkatechin*, $C_2H_5 \cdot C_6H_3(OH)_2$, feine Nadeln aus niedrig sd. Lg., F. 39°, Kp_{19}. 157—160°, erstarrt beim Abkühlen zu einer weifsen Kristallm., ll. in W. u. den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg., über. — Das *Isopropylbrenzkatechin*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$, Blättchen aus niedrig sd. Lg., F. 78°, Kp. 270—272°, Kp_{20}. 167—169°, läfst sich entweder durch Dimethylierung von Isopropylveratrol (BÉHAL & TIFFENEAU, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1108) mittels wss. HJ, oder durch Einw. von PCl_5 auf Isopropylmethylenbrenzkatechin und Zers. des entstehenden *Dichlormethylendioxyisopropylbensols*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}CCl_2$, farblose, an der Luft rauchende Fl., Kp_{12}. 131—134°, mit sd. Wasser darstellen. *Isopropylbrenzkatechincarbonat*, $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3{<}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{>}CO$, durch Zers. des eben erwähnten Dichlorderivates mit Eisw. in Ggw. von $CaCO_3$, Nadeln, F. 41°, Kp_{12}. 135—137°, ll. in den organischen Lösungsmitteln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1701—3. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

W. Louguinine, *Thermische Untersuchung des Salicylaldehyds.* Im Laufe früherer Unterss. hat Vf. eine Reihe von Gesetzmäfsigkeiten betreffs die *Polymerisation OH-haltiger Verbindungen* ermittelt, von denen folgende erwähnt seien: Die Neigung zur Polymerisation nimmt mit wachsender M. der Molekel ab und wächst nicht proportional der Zahl der Hydroxylgruppen; sie ist ferner gröfser, wenn die OH-Gruppe nicht an C, sondern an N gebunden ist, wie im Methyläthylketoxim. — Unter dem Gewichtspunkt der Polymerisation hat Vf. neuerdings den Salicylaldehyd thermochemisch untersucht. 1. Die spezifische Wärme zwischen 20 und 195° (nahe dem Siedepunkt) beträgt im Mittel 0,4540. 2. Kp_{760}. 196,70°; Kp_{740}. 195,60°; Kp_{720}. 194,45°. 3. Die latente Verdampfungswärme beträgt im Mittel 74,89 Kal. Hieraus berechnet sich die Konstante der TROUTONschen Regel = 19,45, während für Benzaldehyd 20,30 gefunden wurde. Da ferner die DD. des Salicylaldehyds, wie festgestellt wurde, nur wenig von der n. sich unterscheidet, so folgt, dafs der Salicylaldehyd trotz der Ggw. der Hydroxylgruppe nicht polymerisiert ist. Vf. gelangt hierdurch zu einer Modifikation seines früheren Standpunktes, indem sich herausstellt, dafs die Polymerisation organischer Fll. vielmehr von der Konstitution der Verb. selbst wie von der Ggw. der OH-Gruppe abhängt. (Journal de Chimie Physique **2**. 1—6. 21/6.) MITTASCH.

H. v. Pechmann, **W. Bauer** und **J. Obermiller**, *Über eine Synthese von Benzolabkömmlingen aus Glutakonsäureester.* (Mitgeteilt von W. BAUER u. J. OBERMILLER.) Im Anschlufs an die Unters. v. PECHMANNs über die Polymerisationsprodd. ungesättigter, aliphatischer Säureester durch Na-Alkoholat (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4508) und in Fortsetzung der Verss. v. PECHMANNs mit Glutakonsäureester (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2301; C. **99**. II. 702) haben Vff. die Beob-

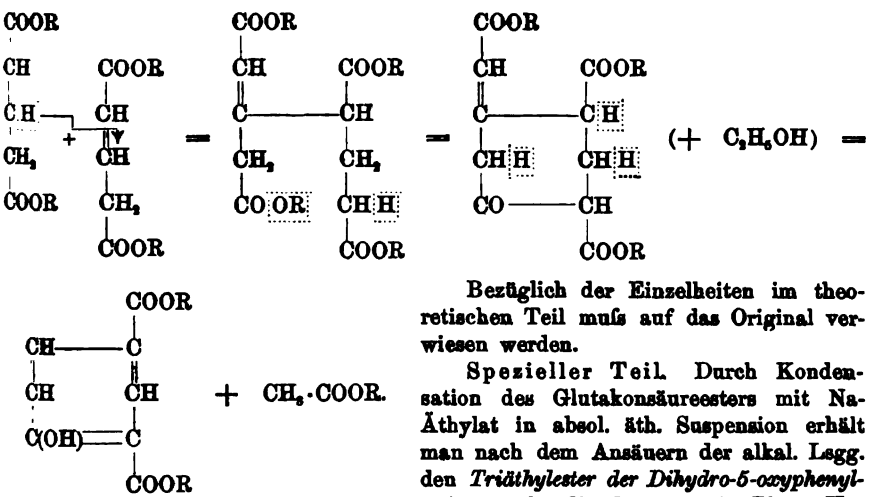
achtung gemacht, daſs ganz andere Prodd. erhalten werden, wenn die Kondensation bei gelinder Wärme ausgeführt wird. Das Hauptprod. ist ein kristallinischer Ester, der aus 2 Mol. Glutakonsäureester unter Austritt von 1 Mol. Alkohol entsteht. Zunächst treten 2 Mol. Ester zusammen unter Auflösung einer Doppelbindung (Phase I.), und hierauf erfolgt Ringschluſs unter Alkoholaustritt u. B. des Triäthylesters einer Dihydro-5-oxyphenylessigsäure-2,4-dicarbonsäure (Phase II.):



Phase I. Phase II.

Der Ringschluſs kann möglicherweise auch unter B. einer 2,6-Dicarbonsäure verlaufen, doch geben Vff. obiger Gleichung den Vorzug. Ob diesen Kondensationsprodd. die Keto- oder die entsprechende Enolformel zukommt, war nicht festzustellen (vgl. Original). Beim Verseifen lassen sich nur zwei Alkoholgruppen abspalten, während sich glatt drei abspalten nach Überführung in ein echtes Benzolderivat (durch Wegoxydieren der beiden hydrierenden H mit Brom) unter B. einer Tricarbonsäure.

Neben diesem Dihydrobenzolderivat entsteht bei Kondensation des Glutakonsäureesters mit Na-Äthylat auſserdem noch ein echter Benzolabkömmling. Durch Verseifen mit KOH spalten sich 2 Alkoholgruppen ab unter B. einer zweibasischen Oxysäure (4-Oxyisophtalsäure). Die Rk. und B. des 4-Oxyisophtalsäurediäthylesters sei durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Bezüglich der Einzelheiten im theoretischen Teil muſs auf das Original verwiesen werden.

Spezieller Teil. Durch Kondensation des Glutakonsäureesters mit Na-Äthylat in absol. äth. Suspension erhält man nach dem Ansäuern der alkal. Lsgg. den *Triäthylester der Dihydro-5-oxyphenylessigsäure-2,4-dicarbonsäure* (s. Phase II.); weiſse Nädelchen (aus verd. A.), F. 82°; ll. in organischen Lösungsmitteln, ebenso in Soda, langsamer in Dicarbonat und spurenweise in W. mit schwach saurer Rk. Der Körper ist beim Erhitzen flüchtig, entfärbt $KMnO_4$ u. gibt mit $FeCl_3$ tiefblaue

Färbung. — Durch vorsichtiges Lösen dieses Triäthylesters in k., alkoh. KOH mit nachfolgendem Ansäuern läfst sich der *Diäthylester*, $C_{14}H_{18}O_7$, gewinnen; weifse Nädelchen (aus verd. A.), F. 112—113°; sll. in Alkalien, Dicarbonat und in fast allen organischen Solvenzien. Mit $FeCl_3$ gibt er ebenfalls tiefblaue Färbung; $KMnO_4$ wird entfärbt. Der *Monäthylester*, $C_{12}H_{14}O_7$, wird aus den beiden obigen Estern durch 10 Minuten langes Kochen mit der 30-fachen Menge 10%ig. KOH erhalten; Blättchen (aus verd. A.), F. 154° unter Zers., wl. in Ä., Bzl., Chlf., leichter in A. und Eg., unl. in W. $FeCl_3$-Rk. blau; $KMnO_4$ wird entfärbt.

Löst man 1 Tl. des Triäthylesters des Dihydroderivats in 5 Tln. Chlf. u. versetzt mit 5 Tln. einer 10%ig. Lsg. von Brom in Chlf. (1 Mol.), so bildet sich unter HBr-Entw. der *Triäthylester der 5-Oxyphenylessigsäure-2,4-dicarbonsäure*, $C_{16}H_{20}O_7$; weifse Nadeln (aus verd. A.), F. 81°; ll. in A., wl. in Ä. und Soda. Die Lsg. reagiert neutral; mit $FeCl_3$ entsteht eine kirschrote Färbung; $KMnO_4$ wird nicht entfärbt. Die Verb. war auch nach oftmaligem Umlösen noch schwach bromhaltig. — Löst man 0,5 g des mit Br oxydierten Esters in einem Gemisch von 2 g Essigsäureanhydrid und 8 g Pyridin, erhitzt 1½ Stde. auf dem Wasserbade und gieſst hierauf in H_2O, so resultiert der *Triäthylester der acetylierten 5-Oxyphenylessigsäure-2,4-dicarbonsäure*, $C_{18}H_{22}O_8$; farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 59°. Die $FeCl_3$-Rk. fehlt. — Der *Methyläther* dieses mit Brom behandelten Esters läfst sich durch Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali oder besser mit Diazomethan in methylalkoh.-äth. Lsg. durch Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten; seidenglänzende, farblose Nadeln, F. 78°; gibt keine $FeCl_3$-Rk.

Der mittels Br oxydierte Ester gibt beim 15 Min. langen Kochen mit der 30-fachen Menge 10%ig. KOH und nachfolgendem Ansäuern in der Hitze die *5-Oxyphenylessigsäure-2,4-dicarbonsäure*, $C_{10}H_8O_7$; weifse Nädelchen (aus viel W. oder verd. A.), F. 250—255°. Saures K-Salz (?), feine Nädelchen, F. 212°. Die freie S. löst sich zu etwa 2% in sd. H_2O u. bildet wl. Cu- u. Ag-Salze. Mit Bromw. gibt die wss. Lsg. sofort Tribrom-m-oxyphenylessigsäure (s. unten). — Erhitzt man 1 g 5-Oxyphenylessigsäure-2,4-dicarbonsäure mit 20 ccm HCl im Rohr 2—3 Stdn. auf 200°, so läfst sich aus dem Reaktionsprod. die bekannte *m-Oxyphenylessigsäure*, $C_8H_8O_3$, isolieren; schwachgelbliche Nadeln (aus Bzl.), F. 129°. — Auch diese Verb. gibt mit Bromwasser die *Tribrom-m-oxyphenylessigsäure*, $C_8H_5O_3Br_3$; farblose Nädelchen (aus verd. A.), F. 237° unter Bräunung, ll. in A. und Carbonaten, swl. in W.; gibt keine $FeCl_3$-Rk.

Der *Diäthylester der 4-Oxyisophtalsäure*, $C_{12}H_{14}O_5$ (s. theoret. Teil, Gleichung II.), wurde aus der Mutterlauge vom Umkristallisieren des rohen Kondensationsprod. durch mehrstündige Dest. mit Wasserdampf erhalten; weifse Nadeln (aus verd. A.), F. 57°; ll. in organischen Lösungsmitteln, langsam in Alkalien, unl. in Dicarbonat. Mit $FeCl_3$ gab er eine kirschrote Färbung; gegen $KMnO_4$ ist er beständig. Durch 10 Min. langes Kochen dieser Verb. mit der 30-fachen Menge 10%ig. KOH und Ansäuern mit verd. H_2SO_4 gewinnt man die bereits von LAWRENCE u. PERKIN jr. auf ähnlichem Wege, aber bei höherer Temperatur (vergl. Proceedings Chem. Soc. **17**. 47; C. **1901**. I. 822) erhaltene *4-Oxyisophtalsäure*, $C_8H_6O_5$; weifse Blättchen (aus verd. A.); Prismen (aus Essigsäure); F. 305°. Mit $FeCl_3$ gibt sie Rotfärbung; $KMnO_4$ wird nicht entfärbt. Beim Überhitzen im Rohr entweicht CO_2 unter Auftreten eines phenolähnlichen Geruchs. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2113—22. 11/6. [4/5.] Elberfeld. Farbenfabriken vorm. FIEDR. BAYER & Co.) VOLLAND.

Arthur George Perkin, *Cyanomaklurin*. Dem im Holz von Artocarpus integrifolia neben Morin vorkommenden *Cyanomaklurin* (PERKIN u. COPE, J. Chem. Soc. London **67**. 937; C. **95**. II. 830) kommt die Formel $C_{15}H_{14}O_6$ zu; es ist demnach isomer mit den Katechinen. Das Pentacetylderivat, $C_{15}H_9O_6(C_2H_3O)_5$, farblose

Nadeln, schm. bei 136—138°, das Pentabenzoylderivat, $C_{15}H_2O_6(C_7H_5O)_5$, farblose Prismen, bei 171—173°; das Azobenzolderivat, $C_{15}H_{12}O_6(C_6H_5N_2)_2$, F. 245—247°, gibt eine Acetylverb. vom F. 209—210°. Beim Schm. mit kaustischem Alkali liefert Cyanomaklurin β-Resorcylsäure (nicht Cresorcylsäure, wie früher angegeben) und Phloroglucin; mit Fichtenholz u. HCl gibt es ebenso wie die Katechine die Phloroglucinrk. Mit sd. verd. HCl entsteht eine braune, amorphe Verb., die ebenso aussieht und die gleiche prozentische Zus. hat wie das sogen. „vierte Anhydrid" aus Gambirkatechin. — Cyanomaklurin scheint ein Katechin darzustellen, in welchem der Brenzkatechinring durch Resorcin ersetzt ist. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 170—71. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Arthur George Perkin, *Notiz über die Katechine.* Das aus Acaciakatechin isolierte Katechin vom F. 204—205° (PERKIN u. YOSHITAKE, J. Chem. Soc. London **81**. 1160; C. **1902**. II. 199. 702), welches *„Acakatechin"* genannt werden soll, gibt ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Pentacetylderivat, $C_{15}H_9O_6(C_2H_3O)_5$, vom F. 158—160° und einen in farblosen Prismen sich abscheidenden Tetramethyläther, $C_{15}H_{10}O_6(CH_3)_4$, vom F. 152—153°. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 171—72. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

O. Lutz, *Über die optisch isomeren Benzylmalamidsäuren.* Die bereits früher (C. **1900**. II. 1009) durch Einw. von Benzylamin auf die optisch isomeren Halogenbernsteinsäuren dargestellten Benzylmalamidsäuren sind genauer untersucht u. als Äpfelsäurederivate endgültig charakterisiert worden. Der Nachweis, daſs solche u. nicht etwa Asparaginsäuren entstehen, konnte in der folgenden Weise erbracht werden: Die aus d-Chlorbernsteinsäure und Benzylamin darstellbare S. läſst sich über das Silbersalz und den Methylester leicht in das *l-Äpfelsäuredibenzylamid* (II.), $C_7H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_7H_7$, überführen, das als solches durch Vergleich mit dem aus l-Äpfelsäuremethylester u. Benzylamin gewonnenen unzweifelhaften Äpfelsäurederivat (I.) erkannt wurde; F. 157°; charakteristische, in W. wl., in h. A. ll. Blättchen. 100 ccm CH_3OH lösen bei 18° 1,595 g der Verb.; $[\alpha]_D^{18}$. ist für eine derartige Lsg. = —36,9°. Zum Vergleich wurden ferner Äpfelsäurediamide durch Erhitzen von l-benzylmalamidsaurem Benzylamin (III.) u. durch Einw. von Benzylamin auf l-Brombernsteinsäureanhydrid (IV.) dargestellt:

	I.	II.	III.	IV.
Schmelzpunkte	157°	157°	156—157°	157°
100 ccm Methylalkohol lösen bei 18°	1,590 Tle.	1,595 Tle.	—	—
$[\alpha]_D$ der bei 18° gesättigten Lsg. in Methylamin	—36,1°	—36,9°	—36,1°	+36,7°

Sowohl die fl. als auch die kristallinische Modifikation des l-Brombernsteinsäureanhydrids gibt mit Benzylamin nur d-Äpfelsäuredibenzylamid. Die B. eines Benzylasparagins war nicht zu konstatieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2123—29. 16/6. [12/5.] Riga. Lab. d. Polyt.) LUTZ.

John Joseph Sudborough, *Einfluſs von Radiumstrahlungen auf labile Stereoisomere.* Es wurden vergleichende Verss. über die Einw. des Sonnenlichts u. von Radiumstrahlungen auf labile Stereoisomere angestellt, u. zwar wurden untersucht *Allozimtsäure*, *α-Bromallozimtsäure* und *β-Bromallozimtsäure*, Verbb., von denen schon früher (J. Chem. Soc. London **83**. 685. 1166; C. **1903**. II. 115. 1369) gezeigt wurde, daſs sie durch Einw. des Lichts oder der Hitze in beständigere Isomere übergeführt werden. Die drei SS. vom F. 68°, 120—121° und 159—160° wurden

vier Monate hindurch im Dunkeln den Strahlen aus reinem Radiumbromid (1 mg) ausgesetzt; nach Ablauf dieser Zeit war eine Änderung im Aussehen oder in den FF. nicht zu entdecken. Proben derselben SS. wurden am 17. März dem Sonnenlicht ausgesetzt; am 7. April begann die Allozimtsäure bei 60° zu schm., die α-Bromallosäure bei 100° und die β-Bromallosäure bei 145°. Am 13. Juni begann die Allozimtsäure bei 60° zu schm. und war bei 120° fast vollständig geschm.; die α-Bromallosäure schmolz bei 90—105°, die β-Bromallosäure bei 120—135°. Es zeigt sich demnach, daſs die drei Allosäuren leichter unter der Einw. des Lichts in die beständigen Isomeren übergehen, als unter der Einw. fortgesetzter Radiumbestrahlung. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 166—67. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Arthur William Crossley, *$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol.* Das nach der BAEYERschen Methode (LIEBIGs Ann. **278**. 88; C. **94**. I. 496) zu gewinnende *Dibromtetrahydrobenzol*, farblose Fl. vom Kp_{20}. 116—117°, gibt bei der Behandlung mit konz. alkoh. KOH nur geringe Mengen $\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol; als Hauptprod. entsteht *Oxytetrahydrobenzoläthyläther*, $C_6H_9 \cdot O \cdot C_2H_5$, farbl., pfefferminzartig riechende Fl., Kp. 155°. — Chinolin spaltet dagegen aus Dibromtetrahydrobenzol 2 Mol. HBr ab u. ergibt *$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol*, Kp_{767}. 81,5—82°. Letzteres addiert nur 2 Atome Br unter B. von *1,4-Dibrom-Δ^{2}-tetrahydrobenzol*, kristallinische Substanz, die bei 104,5° schm., sich bei 170° unter HBr-Entw. zers. und durch Behandlung mit Chinolin unter Abspaltung von 2 Mol. HBr in Benzol übergeführt wird. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 160. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

William Augustus Tilden und **Frederick Peacock Leach**, *Limonennitrosocyanide.* Das von TILDEN u. BURROWS (Proceedings Chem. Soc. **18**. 163; C. **1902**. II. 364) als Fl. gewonnene *Limonennitrosocyanid* ist in kristallinischem Zustande erhalten worden; es hat F. 90—91°, $[\alpha]_D = +165°$ u. gibt ein Benzoylderivat vom F. 107°. Das Nitrosocyanid entsteht beim Digerieren von Limonen-β-nitrosochlorid mit KCN und bildet auch das Hauptprod. der Einw. von KCN auf ein Gemisch des α- und β-Nitrosochlorids; reines α-Nitrosochlorid ergibt dagegen ein zähes Prod., das aber das gleiche Benzoylderivat liefert wie das β-Nitrosocyanid. Limonennitrosocyanid hat eine monomolekulare Struktur, $C_{11}H_{16}ON_2$, und entspricht der Formel $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CH_3) \cdot CH(NO) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) : CH_2}$. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 163—64. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

L. Bouveault u. **Gourmand**, *Totalsynthese des Rhodinols, des charakteristischen Alkohols des Rosenöls.* Gemäſs den Angaben von BOUVEAULT u. BLANC (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 328; C. **1903**. II. 710) sollte durch Reduktion des Geraniumsäureäthylesters mittels Na und A. Rhodinol, $CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, entstehen. Tatsächlich erhielten Vff. aber bei dieser Rk. ein Gemisch von Rhodinol mit einem A., $C_{10}H_{18}O$, der nicht von ihm getrennt werden konnte. Infolgedessen stellten Vff. aus synthetischer Geraniumsäure nach dem Verf. von TIEMANN durch Reduktion mittels Na und Amylalkohol reine *Rhodinsäure* vom Kp_{10}. 146° dar, verwandelten dieselbe durch 6stündiges Erhitzen mit Bromäthyl u. Natriumäthylat im Rohr auf 110° in *Rhodinsäureäthylester*, farblose, fruchtartig riechende Fl., Kp_{10}. 115°, und reduzierten letzteren durch Na und absoluten A. zu Rhodinol. *r-Rhodinol*, $C_{10}H_{20}O$, Kp_{10}. 110°, D^{4}_{0}. 0,877, besitzt einen intensiven Rosengeruch und mit Ausnahme des Drehungsvermögens alle Eigenschaften des aus Rosen- u. Pelargonöl gewonnenen Rhodinols. *Brenztraubensäurerhodinolester*, farbloses Öl von eigenartigem Geruch, Kp_{10}. 143°; *Semicarbason*, Kristalle aus Holzgeist, F. 112°, wl. in Ä. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1699—1701. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Haller u. **F. March**, *Einfluſs, welchen die Verbindung mit ungesättigten Radikalen auf das Drehungsvermögen gewisser Moleküle ausübt. Allyläther des Borneols, Menthols, β-Methylcyklohexanols und Linalools.* Im Anschluſs an frühere Arbeiten über das Drehungsvermögen haben Vff. die Erhöhung der spezifischen Drehung gewisser aktiver Alkohole durch den Übergang derselben in Allyläther, $R \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, studiert. — *Bornylallyläther*, $C_{10}H_{17} \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, durch Einw. von Allyljodid auf Borneolnatrium in Ggw. von Xylol und Entfernen des überschüssigen Borneols durch Überführung desselben in das saure Phtalat; Fl., Kp_{17}. 105—107°, D^0_4. 0,9376, D^{21}_4. 0,9221, $[M]_D$ = 59,15 (berechnet 59,025), $[\alpha]_D$ = —59,6° ($[\alpha]_D$ des Borneols = —35,40°). — *Menthylallyläther*, $C_{10}H_{19}OC_3H_5$, dargestellt wie der vorhergehende Ä., Ausbeute in beiden Fällen schlecht; farblose Fl. von besonderem, in keiner Weise an Menthol erinnerndem Geruch, Kp_{18}. 103—104°, D^0_4. 0,8830, D^{19}_4. 0,8763, $[M]_D$ = 61,01 (berechnet 61,127), $[\alpha]_D$ = —98,30° ($[\alpha]_D$ des Menthols = —49,4°). — *β-Methylcyklohexanolallyläther*, $C_7H_{13}OC_3H_5$, aus der Na-Verb. u. Allylbromid in Ggw. von Ä. und weiter wie oben, Fl., Kp_{18}. 79—81°, D^0_4. 0,8837, D^{15}_4. 0,8738. $[M]_D$ = 47,58 (berechnet 47,31), $[\alpha]_D$ = —14,20° ($[\alpha]_D$ des noch etwas Keton enthaltenden β-Methylcyklohexanols = +1,30°). — *Linalylallyläther*, $C_{10}H_{17}OC_3H_5$, dargestellt wie der isomere Bornyläther, farblose Fl., Kp_{15}. 103—105°, D^0_4. 0,8722, D^{16}_4. 0,8665, $[M]_D$ = 61,45 (berechnet 62,43), $[\alpha]_D$ = +2,2° ($[\alpha]_D$ des Linalools = —6,20°).

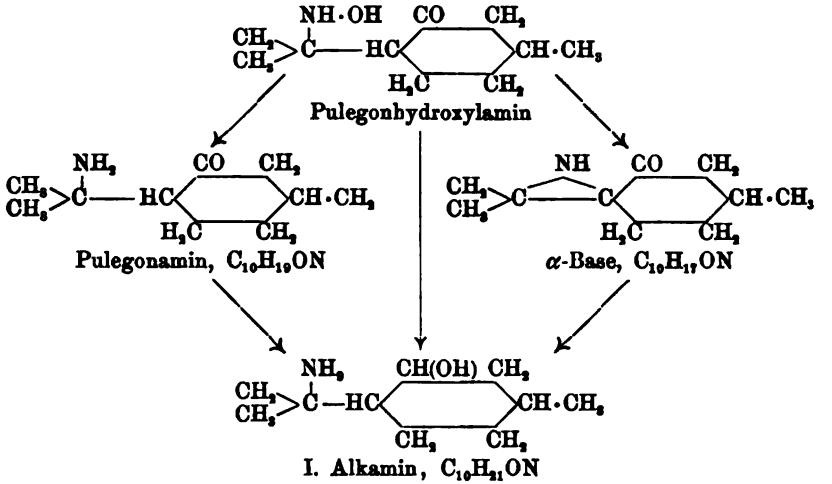
Mit Ausnahme des — wahrscheinlich nicht völlig reinen — Linalylallyläthers zeigen sämtliche Allyläther ein höheres $[\alpha]_D$, als die zu Grunde liegenden aktiven Alkohole. Durch die Vereinigung eines ungesättigten Radikals mit einem Mol. einer gesättigten aktiven Verb. scheint das Brechungsvermögen nicht erhöht zu werden. Um den Einfluſs des ungesättigten Allylradikals auf das Drehungsvermögen der Äther feststellen zu können, müſste man das Drehungsvermögen der Allyläther mit demjenigen der korrespondierenden Propyläther vergleichen, indessen gelang die Darst. der letzteren bisher nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1665—69. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler, *Über α-Anhydropulegonhydroxylamin.* Im Anschluſs an seine letzte Publikation (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 950; C. **1904**. I. 1087) hat Vf. durch Verss. festgestellt, daſs α-Anhydropulegonhydroxylamin sehr leicht 4 H-Atome anlagert, daſs das entstehende Alkamin dasselbe ist, welches man auch aus Pulegonamin und Pulegonhydroxylamin selbst erhält, daſs ferner bei der B. obiger α-Base keine Atomverschiebung stattgefunden hat. Nachzutragen ist noch von der freien α-Base $C_{10}H_{17}ON$: α_D = +37° 30′ (l = 100 mm).

Um eventuell zu entscheiden, ob die neben der Carbonylgruppe stehende Methylengruppe das H-Atom bei der H_2O-Abspaltung geliefert hat, lieſs Vf. Benzaldehyd auf die Base einwirken. Äquimolekulare Mengen α-Base, $C_{10}H_{17}ON$, und Benzaldehyd wurden in äth. Lsg. unter guter Kühlung in eine Na-Alkoholatlsg. gegossen. Das dabei unter H_2O-Austritt entstehende *Monobenzyliden-α-anhydropulegonhydroxylamin*, $C_6H_5CH : C_{10}H_{15}ON$, bildet Nadeln (aus Ä.), F. 105—106°. — Pikrat desselben, $C_{23}H_{24}O_8N_4$, F. 125—126°. — Die bereits früher (l. c.) erwähnte *Tetrahydrobase* (*Alkamin*), $C_{10}H_{21}ON$, gibt in Bzl.-Lsg. mit äquimolekularer Menge Phenylsenföl einen charakteristischen *Thioharnstoff*, $C_{17}H_{26}ON_2S$; kristallinische M., F. 132° (aus Bzl.). Erhitzt man etwas über 132°, so findet Gasentw. statt, und der Körper schm. jetzt erst bei ca. 170°. — Um die Konstitution obigen Alkamins weiterhin zu beweisen, hat Vf. *Pulegonhydroxylamin* selbst in bekannter Weise mittels Na reduziert und gleichfalls das Alkamin erhalten, dem nach dieser Bildungsweise die Konstitution I. zukommen muſs.

Das bereits von BECKMANN u. PLEISSNER (LIEBIGs Ann. **206**. 6) dargestellte

und von HARRIES u. RÖDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1809; C. **98**. II. 341) und HARRIES (LIEBIGs Ann. **330**. 205; C. **1904**. I. 943) als Ketoamin angesprochene *Pulegonamin*, $C_{10}H_{19}ON$, zeigt nach Vf. folgende Eigenschaften: Kp_{10}. 99—100°; $\alpha_D = +18° 45'$ (l = 100 mm); D_{20}. 0,962; $n_D = 1,4757$; Mol.-Refr. 49,5, berechnet für ein Ketoamin $C_{10}H_{19}ON$ 49,8. Bei der Reduktion gibt dieses Ketoamin dasselbe Alkamin wie die α-Base $C_{10}H_{17}ON$ u. das Pulegonhydroxylamin $C_{10}H_{19}NO_2$:



(Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2282—89. 11/6. [19/5.] Greifswald.) VOLLAND.

F. W. Semmler, *Notiz über einige flüssige Alkaloide.* Bei der Aufklärung der Konstitution einer unter H_2O-Abspaltung erhaltenen Base $C_{10}H_{17}ON$ (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 950, s. auch vorsteh. Ref.) kamen zwei Möglichkeiten in Betracht (entweder ein gesättigtes Ketoimin oder ein ungesättigtes Ketoamin). Die Base zeigte das *Molekularbrechungsvermögen* 48,38; ein Ketoamin ohne doppelte Bindung würde verlangen 47,86, dagegen ein Ketoamin mit doppelter Bindung 49,41; der Wert neigt also bedeutend mehr zum bicyklischen Ketoimin hin. Um analoge Fälle zu prüfen und zu erforschen, wie weit an natürlichen Alkaloiden Übereinstimmung der gefundenen Mol.-Refrfr. mit den berechneten vorliegt, hat Vf. die Mol.-Refr. für Coniin, Nikotin u. Sparteïn bestimmt u. verglichen. — *Coniin*, $C_8H_{17}N$, D_{20}. 0,8440; $n_D = 1,4505$, hieraus berechnet sich Mol.-Refr. = 40,51; für Imin, $C_8H_{17}N$, berechnet sich = 40,52. — *Nikotin*, $C_{10}H_{14}N_2$, D_{20}. 1,011; $n_D = 1,5270$ bei 20°; dies gibt eine Mol.-Refr. von 49,2; für $C_{10}H_{14}N_2$ mit 2 doppelten C-Bindungen im Pyridinring u. ditertiäre Base berechnet sich 49,2. In beiden Fällen stimmen die Zahlen mit den von BRÜHL (Z. f. physik. Ch. **16**. 218; C. **95**. I. 732) gefundenen überein. — *Sparteïn*, $C_{15}H_{26}N_2$; D_{20}. 1,0199; $n_D = 1,5291$; dies ergibt als Mol.-Refr. 70,8. Da sich nun für $C_{15}H_{26}N_2$, wenn keine doppelte Bindung angenommen wird und die beiden N-Atome als tertiäre betrachtet werden, ebenfalls die Mol.-Refr. 70,8 berechnet u. Sparteïn sich nach den neuesten Forschungen nicht reduzieren läßt, so ergibt sich, daß im Mol. des Sparteïns zweifellos vier Ringe vorhanden sind. Dies ist bereits von WILLSTÄTTER und MARX (vergl. S. 454) angedeutet worden.

Die Verss. führten also zu dem Resultat, daß kein Alkaloid eine höhere oder wesentlich niedrigere Mol.-Refr. ergibt, als sich aus den BRÜHLschen Zahlen berechnen läßt, u. daß für die oben erwähnte Base $C_{10}H_{17}ON$ nach der Mol.-Refr. die Konstitution als Ketoamin mit doppelter Bindung ausgeschlossen ist,

sondern nur ein bicyklisches Molekül in Betracht kommt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2428—30; 25/6. [16/6.] Greifswald.) VOLLAND.

D. Vorländer, *Bistriphenylmethyl und Hexaphenyläthan.* Auf die letzte Mitteilung GOMBERGs (S. 225) bezug nehmend, bemerkt Vf. folgendes: Die Beziehungen zwischen Bistriphenylmethyl und Hexaphenyläthan sind beinahe die gleichen wie zwischen den gefärbten und weifsen Hydrohaloiden der ungesättigten Ketone. Die Beschreibung der verschiedenen Hydrohaloide A und B (vergl. VORLÄNDER und MUMME, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1479; C. **1903**. I. 1348) entspricht der der beiden KW-stoffe, u. die Figuren, die die Verschiedenheiten der beiden Arten von Halogenwasserstoffadditionsprodd. zeigen, veranschaulichen auch die wesentlichen Eigenschaften des Bistriphenylmethyls (A) und Hexaphenyläthans (B). In der Isomerie der beiden KW-stoffe liegt somit ein neues Beispiel für *Additionsisomerie* (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3528; **37**. 1644; C. **1903**. II. 1367; **1904**. I. 1602) vor:

A. $[(C_6H_5)_3C][C(C_6H_5)_3]$, B. $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$

das sich von den bisher bekannten nur durch die Gleichheit der Addenden (die beiden Triphenylmethylmoleküle) u. die Addition zwischen Kohlenstoff u. Kohlenstoff unterscheidet. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2397. 25/6. [14/6.].) VOLLAND.

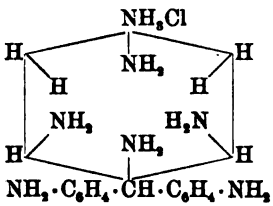
J. v. Braun, *Zur Kenntnis der basischen Diphenyl- und Triphenylmethanfarbstoffe. II. Über einige Derivate des p-Diaminodiphenylmethans; mitbearbeitet von* **E. Kayser**. (Vgl. C. **1904**. I. 949.) Die Absicht der Unters. war, aus Auramin, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : NH$, die Verb. $[(CH_3)(CN)N \cdot C_6H_4]_2C : NH$ darzustellen, in welcher blofs noch die Imidgruppe basische Funktionen auszuüben vermag, u. zu prüfen, ob diese Verb. mit Säuren ähnlich gelb gefärbte Salze wie das Auramin liefert. Genau wie beim früher untersuchten Malachitgrün hätte sich hieraus eine Stütze für oder gegen die chinoide Formel der Auraminsalze ergeben. Die Unters. ist noch nicht bis zu diesem Ende durchgeführt. Vorläufig werden einige der dargestellten Verbb. beschrieben.

Dimethyldicyandiaminodiphenylmethan, $[(CH_3)(CN)N \cdot C_6H_4]_2CH_2$, entsteht aus 1 Mol.-Gew. Tetramethyldiaminodiphenylmethan und $2^1/_2$ Mol.-Gew. Bromcyan bei Wasserbadtemperatur. Aus Eg. kristallisiert, schmilzt es bei 155°. Es ist zl. in h., wl. in k. A., unl. in Ä. u. in SS. Durch Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eg.-Lsg. auf dem Wasserbade wird *Dimethyldicyandiaminobensophenon*, $[(CH_3)(CN)N \cdot C_6H_4]_2CO$, erhalten. Dieses kristallisiert aus Chlf. oder Eg., schm. bei 236°, und ist wl. in organischen Mitteln aufser Eg. Es bildet ein *Oxim*, $C_{17}H_{15}ON_5$ (F. 173°), reagiert aber im Gegensatz zum MICHLERschen Keton nicht mit tertiären aromatischen Aminen bei Ggw. von $POCl_3$. — *Sym. Dimethyldiaminodiphenylmethan*, $[CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4]_2CH_2$, wurde durch Verseifung der cyanierten Diphenylmethanverb. mit HCl erhalten. Es schmilzt bei 55°, liefert ein *Dinitrosamin*, $[CH_3 \cdot N(NO)C_6H_4]_2 \cdot CH_2$ (hellgelbe Kristalle aus A.), F. 97—98°, ein *Bis-Phenylharnstoffderivat*, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$ (F. 186—187°, swl. in A.) und ein *Bis-Phenylthioharnstoffderivat*, $[C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$ (F. 153°). Übergiefst man Dimethyldiaminodiphenylmethan mit Benzylbromid, so entsteht *Dimethyldibensyldiaminodiphenylmethan*, $[(C_7H_7)(CH_3)N \cdot C_6H_4]_2CH_2$. Die Base zeigt, aus A. kristallisiert, den F. 50°, sie ist farblos, wl. in Ä., leichter in A., diese Lsgg., sowie diejenigen in wss. SS. sind schwach blau. Das Pikrat $C_{29}H_{30}N_8 \cdot C_6H_2O_7N_3$ ist grüngelb u. schm. bei 93°. — *Sym. Dimethy diamino ensophenon*, $[CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4]_2CO$, wird durch Verseifen des cyanierten Ketons dargestellt. Die Base schm. bei 130°, löst sich in A., Bzl., Chlf. leicht, weniger in Ä., fast garnicht in PAe. Ihre Lsgg. sowohl in orga-

nischen Mitteln, wie in SS. sind stark gelb gefärbt, wofür bisher keine ausreichende Erklärung gegeben werden kann. Das Pt-Salz, $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot H_2PtCl_6$, bildet in W. zll. Prismen. Das *Dinitrosamin*, $[CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4]_2CO$, schm. bei 228—229°, die *Dibenzoylverb.* $[C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CO$, farblose, bei 204° schm. Kristalle. Das von NATHANSON und MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1877, als Dibenzoyldimethyldiaminobenzophenon beschriebene Prod. vom F. 102°, dürfte, falls die Schmelzpunktangabe nicht auf einem Versehen beruht, etwas anderes als das Dibenzoylderivat des Dimethyldiaminobenzophenons gewesen sein. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2670—78. 9/7. [24/6.] Göttingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

Jules Schmidlin, *Ammoniakalische Additionsverbindungen der Rosaniline.* Die normalen dreisäurigen Rosanilinsalze absorbieren, wie Vf. kürzlich (S. 334) gezeigt hat, unter normalem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. HCl-Gas und verwandeln sich dabei in ein rotes Pulver. Nach PRUD'HOMME u. RABAUT (Bull. Soc. Chim. Paris **9**. 710; C. **93**. II. 437) fixieren die Rosanilinsalze unter den gleichen Bedingungen ebenfalls 2 Mol. NH_3 unter B. eines karminroten Körpers. Dieser Parallelismus geht, wie Vf. gefunden hat, noch weiter. So wird das Monochlorhydrat des Pararosanilins bei —15°, das Monochlorhydrat des Hexamethylpararosanilins bei —23° durch Absorption von 4 Mol. NH_3 weifs. Dieses NH_3 entweicht im Vakuum vollständig wieder. Auch die Lsgg. der Rosanilinsalze werden durch NH_3 unter B. derartiger Additionsverbb. entfärbt, vorausgesetzt, dafs die Lsg. kein W. enthält. Während eine mit gewöhnlichem Pyridin hergestellte Lsg. hierbei, wie v. BAEYER und VILLIGER und auch Vf. beobachtet haben, geringe Mengen von NH_4Cl abscheidet, bleibt eine mit absolut trockenem, frisch über BaO destilliertem Pyridin bereitete Lsg. klar. Absolut trockenes *Pyridin* erstarrt bei —60° zu feinen Nadeln; ein Tropfen W. hebt diese Eigenschaft des Pyridins auf.

In thermochemischer Hinsicht unterscheidet sich die Absorption des HCl- und NH_3-Gases dadurch voneinander, dafs bei der letzteren die Erscheinung einer festen Lsg. fast gar nicht auftritt. Die Rosanilinsalze bilden also mit 4 Mol. NH_3 farblose Verbindungen. In Analogie mit den Salzsäureadditionsprodukten haben wir es bei dem farblosen Ammoniakadditionsprodukt des Rosanilins mit dem Monochlorhydrat des *Tetraaminocyklohexanrosanilins* von nebenstehender Konstitution zu tun. — Die Rosanilinsalze stellen demnach ungesättigte Moleküle vor. Die ungesättigten Funktionen, welche diese enthalten, sind chemisch indifferent u. können sowohl durch Basen, wie durch SS. abgesättigt werden. Das ungesättigte Element kann im vorliegenden Fall nur der Kohlenstoff sein. Die Sättigungsgrenze scheint mit 4 Mol. HCl- oder NH_3-Gas, entsprechend acht einwertigen Radikalen, erreicht zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1709—11. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.



E. P. Kohler, *Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. I. Reaktionen ungesättigter Aldehyde und ungesättigter Ketone.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzalacetophenon hat Vf. früher (Amer. Chem. J. **29**. 352; C. **1903**. I. 1179) eine Verb. $C_{21}H_{18}O$ erhalten, die trotz der auffallenden Reaktionsträgheit der OH-Gruppe als Diphenylstyrylcarbinol, $(C_6H_5)_2(C_6H_5CH:CH)C(OH)$, angesehen wurde, weil 1. bei GRIGNARDs Rk. sowohl aus gesättigten, wie aus 1,2-ungesättigten Ketonen stets tertiäre Alkohole erhalten worden waren, 2. durch PCl_5 für O und ein H-Atom leicht ein Cl-Atom eingeführt werden konnte, 3. die Substanz in CS_2 in der Kälte Br-Lsg. entfärbt und 4. bei der Oxydation mittels $KMnO_4$ $(C_6H_5)_2CO$, $C_6H_5CO_2H$ und CO_2

erhalten wurden. Es hat sich seitdem herausgestellt, daſs diese Verb. kein tertiärer A., sondern ein isomeres Keton, und zwar *β.β-Diphenylpropiophenon*, $(C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_5$, ist. Dies geht daraus hervor, daſs 1. die Verb. ein Phenylhydrazon und ein Oxim gibt, 2. bei der BECKMANNschen Umlagerung des Oxims ein Säureanilid entsteht, das bei der Hydrolyse β,β-Diphenylpropionsäure liefert, 3. die Verb. durch Kondensation von Benzalacetophenon u. Bzl. bei Ggw. von H_2SO_4 erhalten werden kann u. 4. bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf die Verb. derselbe tertiäre A. erhalten wird, der bei Einw. auf β,β-Diphenylpropionsäuremethylester entsteht. Die letzteren Reaktionen verlaufen nach den Gleichungen:

$$\text{I. } (C_6H_5)_2CHCH_2COOCH_3 + 2C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_2CHCH_2C(C_6H_5)_2OMgBr + Mg(OCH_3)Br,$$

$$\text{II. } (C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_5 + C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_2CHCH_2C(C_6H_5)_2OMgBr.$$

Die bei Einw. von PCl_5 auf das Keton entstehende Verb. ist *Triphenylchlorpropylen*, $(C_6H_5)_2CHCH{=}CClC_6H_5$, die Einw. von Brom besteht in einer direkten Substitution, die zur B. von *α-Brom-β,β-diphenylpropiophenon*, $(C_6H_5)_2CHCHBrCOC_6H_5$, führt. Die Oxydation durch $KMnO_4$ erfolgt entsprechend der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_5 + 5O = (C_6H_5)_2CO + CO_2 + C_6H_5CO_2H + H_2O.$$

Das dimolekulare Reduktionsprod. (vgl. l. c.) ist das nebenstehende Pinakon.

$(C_6H_5)_2CHCH_2C(OH)C_6H_5$
$(C_6H_5)_2CHCH_2C(OH)C_6H_5$

Die B. von Diphenylpropiophenon aus Benzalacetophenon stellt eine neue Rk. organischer Magnesiumverbb. dar. Die Magnesiumverb., die bei Zers. mit W. dieses Keton liefert, kann nur eine der beiden Formeln I. und II. besitzen. Phenylmagnesiumbromid lagert sich demnach in diesem Falle

$$(C_6H_5)_2CH{-}CH(MgBr)COC_6H_5 \text{ (I.) } (C_6H_5)_2CH{-}CH{=}C(OMgBr)C_6H_5$$

nicht, wie bei den gewöhnlichen Ketonen, an die Carbonylgruppe an, sondern entweder an die doppelte Bindung (I.), oder an die Enden des konjugierten Systems C=C—C=O (II.). Diese beiden Formeln entsprechen vollkommen den Formeln der Metallderivate von Verbb. wie Acetessigester. Diese Rk. ermöglicht es, reaktive Metallderivate aus Verbb. darzustellen, die keinen direkt vertretbaren Wasserstoff enthalten. Zwischen den Formeln I. und II. kann nicht mit Bestimmtheit entschieden werden, doch bevorzugt Vf. Formel II., und zwar deshalb, weil die Einw. von Säurechloriden nicht wie bei Verbb. vom Typus RMgBr zu erwarten ist, zur B. eines Mg-Derivates eines tertiären A., sondern zur B. eines Esters führt, was besser mit Formel II. in Einklang zu bringen ist:

$$(C_6H_5)_2CHCH{=}C(OMgBr)C_6H_5 + C_6H_5COCl = (C_6H_5)_2CHCH{=}C(OCOC_6H_5)C_6H_5 + MgClBr.$$

Die Ausbeute an Ester entspricht fast der theoretischen. Gegen Formel I. spricht auch, daſs die Verbb. mit gesättigten Aldehyden und Ketonen und den Estern gesättigter SS. nicht reagiert. Dagegen vereinigt sich die Mg-Verb., gleich den Metallderivaten des Acetessigesters, leicht mit ungesättigten Aldehyden, Ketonen und Estern. Die Resultate der Unters. dieser Additionsrkk. werden später veröffentlicht.

Der Reaktionsverlauf bei Einw. organischer Magnesiumverbb. auf α,β-ungesättigte Ketone scheint unabhängig zu sein von der Art der Magnesiumverb. (untersucht wurden CH_3MgJ, i-C_5H_7MgBr, C_6H_5MgBr, $C_6H_5CH_2MgCl$ u. Naphtylmagnesiumbromid), sondern durch die Art der ungesättigten Verb. bestimmt zu werden. In einer Tabelle hat Vf. die Reaktionsprodd. zusammengestellt, die bisher bei Einw. organischer Magnesiumverbb. auf α,β-ungesättigte Verbb. erhalten worden sind.

Experimentelles. Bei allen Verss. mit Ketonen wurde eine äth. Lsg. des Ketons tropfenweise einer auf unter —10° abgekühlten äth. Lsg. der Magnesiumverb. zugesetzt, bis der entstehende Nd. beim Schütteln nicht mehr verschwand. Das Gemisch wurde dann mehrere Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, mit Eisw. zers., die Mg-Salze in eishaltiger HCl gel. u. das organische Prod. in Ä. aufgenommen.

I. Reaktionen mit Benzalacetophenon. *Diphenylpropiophenon*, $(C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_5$ (vgl. l. c.) B. 10 g Benzalacetophenon und 100 g Bzl. werden mit 10 g konz. H_2SO_4 6 Tage lang geschüttelt. Bei Verss., die Verb. aus Diphenylpropionylchlorid und Bzl. mittels der FRIEDEL und CRAFTschen Rk. darzustellen, wurde *Ketophenyldihydroinden*, $C_6H_4CH(C_6H_5)CH_2CO$, erhalten. F. 78°. — *Phenylhydrazon des Diphenylpropiophenons*, $C_{27}H_{24}N_2$, hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 137°. — *Oxim*, $(C_6H_5)_2CHCH_2C(=NOH)C_6H_5$, gröfsere, glänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 131°. — *Diphenylpropionanilid*, $(C_6H_5)_2CHCH_2CONHC_6H_5$. B. Eine absolut äth. Lsg. von 5 g Oxim wird mit der gleichen Menge PCl_5 versetzt. Nadeln (aus verd. A.), F. 167°, ll. in A. u. Ä.; wl. in Lg. Beim Erhitzen mit HCl im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht *β,β-Diphenylpropionsäure*, F. 147°, die zum Vergleich auch aus Bzl. und Zimtsäure dargestellt wurde. — *Diphenyläthyldiphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2CHCH_2COH(C_6H_5)_2$. B. Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Diphenylpropiophenon oder auf Diphenylpropionsäuremethylester. Nadeln, F. 95—96°, ll. in A. und Ä.; wl. in Lg. Kann nicht erhalten werden durch Einw. von überschüssigem C_6H_5MgBr auf die bei der Zers. mit W. Diphenylpropiophenon gebende Mg-Verb. — *Bromdiphenylpropiophenon*, $(C_6H_5)_2CHCHBrCOC_6H_5$, entsteht in fast theoretischer Ausbeute, wenn das Reaktionsgemisch aus Benzalacetophenon und C_6H_5MgBr nach 4stündigem Stehen tropfenweise mit einer äth. Br-Lsg. versetzt wird, bis keine Entfärbung mehr eintritt. — *Benzoyltriphenylpropenol*, $(C_6H_5)_2CH CH:C(OCOC_6H_5)C_6H_5$. B. Das Reaktionsgemisch aus Benzalacetophenon und C_6H_5MgBr wird bei —20° mit einer äth. Lsg. von Benzoylchlorid versetzt. Lange, farblose Nadeln (aus sd. Chlf. + A.), F. 220°, wl. in sd. Chlf. u. Bzl.; wl. in A., Ä., Aceton. Ist unl. in Alkalien, auch in einer k. Lsg. von $NaOC_2H_5$ in A., gibt keine Metallderivate. Wird durch konz. KOH in Kaliumbenzoat und Diphenylpropiophenon gespalten.

Phenylbutyrophenon, $C_6H_5(CH_3)CHCH_2COC_6H_5$. B. Aus Benzalacetophenon u. CH_3MgJ. Lange, farblose Platten (aus A.), F. 74°, ll. in A. und Ä.; wl. in Lg. Ist von HARRIES (LIEBIGs Ann. **330**. 223; C. **1904**. I. 944) durch Reduktion von Dypnon erhalten worden. *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$, Nadeln (aus verd. A.), F. 93°, sll. in A. und Ä.

II. Reaktionen mit Benzalpropiophenon. Wird ein Gemisch äquimolekularer Mengen C_6H_5CHO und Propiophenon mit HCl-Gas gesättigt und 2 Tage in Eisw. stehen gelassen, so entsteht *Benzylchlorpropiophenon*, $C_6H_5CHClCH(CH_3)COC_6H_5$. F. 83°. Spaltet beim Erhitzen über den F. HCl ab u. geht in *Benzalpropiophenon*, $C_6H_5CH:C(CH_3)COC_6H_5$, über. Öl, Kp_{28}. 190—192°. — *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}N_2$, citronengelbe Nadeln (aus A.), F. 131°. — *Diphenyl-i-butyrophenon*, $(C_6H_5)_2CHCH(CH_3)COC_6H_5$. B. Aus Benzalpropiophenon und C_6H_5MgBr. Nadeln (aus A.), grofse, farblose Platten (aus Lg.), F. 105°. Wird durch $KMnO_4$ in der Kälte nicht oxydiert. *Oxim*, $C_{22}H_{21}ON$, Nadeln (aus verd. A.), F. 145°.

III. Reaktionen mit Dypnon. *Dypnon*. B. 100 g Acetophenon in 100 g Eg. gelöst, wurde unter Kühlung mit W. mit HCl gesättigt, nach 24stündigem Stehen 2 Stunden lang bei vermindertem Drucke auf dem Wasserbade erwärmt u. dann bei 28 mm Druck fraktioniert. (Ausbeute: 62 g.) — *β,β-Diphenylbutyrophenon*, $(C_6H_5)_2C(CH_3)CH_2COC_6H_5$. B. Aus Dypnon und C_6H_5MgBr. Dicke Prismen oder

Tafeln, F. 103°, ll. in A., Aceton, Ä.; wl. in Lg. Wird durch k. $KMnO_4$ nicht oxydiert. *Oxim*, $C_{22}H_{21}ON$, Nadeln, F. 163°, l. in A. und Ä.

IV. Reaktionen mit Benzalaceton. Bei Einw. von C_6H_5MgBr auf Benzalaceton verläuft die B. der Mg-Verb. analog, wie beim Benzalacetophenon. Durch Zers. der Mg-Verb. mit Eisw. und HCl wird ein Öl erhalten, aus dem keine festen Substanzen isoliert werden konnten. Beim Erwärmen unter vermindertem Drucke zers. sich die Verb. unter Abgabe von W., wenn die Temperatur des Bades 178° erreicht hat. Die Verb. ist demnach kein Keton, sondern ein A. Dieser ist der Formel $C_6H_5CH:CHC(C_6H_5)(CH_3)OH$ entsprechend zus., da er bei Oxydation mit $KMnO_4$, das schon in der Kälte reduziert wird, Benzoesäure und Atrolaktinsäure (α-Oxy-α-phenylpropionsäure) liefert.

V. Reaktionen mit Zimtaldehyd und α-Bromzimtaldehyd. Die Einw. von C_6H_5MgBr auf Zimtaldehyd führt nur, analog wie beim CH_3MgJ (vgl. Sand u. Singer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3185; C. **1902**. II. 1204) zur B. des sekundären Alkohols $C_6H_5CH:CHCH(OH)C_6H_5$, ein Öl, das durch $KMnO_4$ (= 1 Atom O) in der Kälte zu Benzalacetophenon oxydiert wird. Beim α-Bromzimtaldehyd verläuft die Einw. organischer Mg-Verbb. in vollkommen analoger Weise. Auch in diesem Falle erfolgt keine Anlagerung in 1,4-Stellung, da auch nicht Spuren eines gesättigten Aldehyds entstehen. (Amer. Chem. J. **31**. 642—61. Juni. Bryn Mawr College, Chem. Lab.) Alexander.

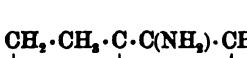
Adrien Jacquerod und **Eugène Wassmer**, *Siedepunkte des Naphtalins, des Diphenyls und des Bensophenons unter verschiedenem Druck.* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2531—34. 9/7. [13/6.]. — C. **1904**. II. 337.) Mittasch.

Gilbert Thomas Morgan, **Frances Mary Gore Micklethwait** und **Herbert Ben Winfield**, *Ein Studium der Substitutionsprodukte des ar-Tetrahydro-α-naphtylamins. 4-Bromtetrahydro-α-naphtylamin u. ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 111.) Bei der Bromierung des Acetyl-ar-tetrahydro-α-naphtylamins sowohl in Chlf.- wie in Eg.-Lsg. erhält man als Zwischenprod. ein orangegelbes, kristallinisches, in einer trockenen Atmosphäre ziemlich beständiges Perbromid; dasselbe ist auch durch Behandlung von Acetyl-4-brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin mit Br in Chlf.-Lsg. zu gewinnen u. verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erwärmen seiner Lsg. rasch in das farblose *Acetyl-4-brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin* von Bamberger und Althausse: Nadeln aus Bzl. oder Essigester, F. 180—181°. Das durch Erhitzen dieser Verb. mit alkoh. HCl zu erhaltende *4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin* (I.), farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., hat F. 42° und ist ll. in organischen Lösungsmitteln außer PAe.; sein Chlorhydrat kristallisiert in farblosen Platten; das Formylderivat, $C_{11}H_{12}ONBr$, farblose Platten aus Bzl. oder A., schm. bei 164,5°, das Propionylderivat, $C_{13}H_{16}ONBr$, Nadeln aus Chlf., bei 185—186°, das Benzoylderivat, $C_{17}H_{16}ONBr$, Nadeln aus A., bei 202—203°. Behandelt man das Formylderivat mit Br in Chlf., unterwirft das Reaktionsprod. der Hydrolyse mittels alkoh. HCl und acetyliert, so resultiert ein *Acetyldibrom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin*, $C_{12}H_{13}ONBr_2$, F. 198—199°. — Durch Diazotieren u. nachfolgendes Behandeln mit alkal. $SnCl_2$ wird 4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin in das von Cl. Smith (S. 116 u. 338) beschriebene *1-Bromtetrahydronaphtalin* übergeführt; die Nitrierung dieser Verb. mit H_2SO_4 und HNO_3 (D. 1,4) ergibt *1-Bromdinitrotetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_8O_4N_2Br$, blaßgelbe, durchsichtige Platten aus PAe., F. 91°. — *2-Bromtetrahydronaphtalin* (Cl. Smith, l. c.) ergibt bei der Nitrierung *2-Bromdinitrotetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_8O_4N_2Br$, blaßgelbe Nadeln aus PAe., F. 105—106°.

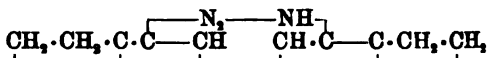
4,4'-Dibrom-1-diazo-1-aminotetrahydronaphtalin (II.) kristallisiert aus Bzl. in

orangegelben Nadeln und ist fast unl. in A., Aceton und Essigester; Vers., die Verb. durch Erwärmen mit 4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin und dessen Chlorhydrat auf 70° in die isomere Aminoazoverb. umzulagern, verliefen ergebnislos. —

I.



II.

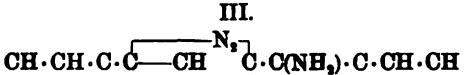


Mit β-Naphtol reagiert diazotiertes 4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin unter B. von *4-Bromtetrahydro-1-naphtalin-1'-azo-β-naphtol*, $C_{10}H_{10}Br \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6OH$, rote Nadeln mit bronzenem Reflex, F. 215°, wl. in A., Aceton, leichter l. in Eg., Pyridin. — Beim Vermischen von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid mit 4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin in Eisessiglsg. bildet sich *p-Nitrobensoldiazo-1-amino-4-bromtetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{10}Br \cdot NH \cdot N_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot NO_2$, braungelbe Blättchen aus Bzl., die sich bei ca. 178° heftig zers.; analog entstehen *o-Nitrobensoldiazo-1-amino-4-bromtetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{10}Br \cdot NH \cdot N_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^2 \cdot NO_2$, orangebraune Nadeln aus Bzl., Zersetzungspunkt 170—175°, u. *m-Nitrobenzoldiazo-1-amino-4-bromtetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{10}Br \cdot NH \cdot N_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot NO_2$, orangebraune Prismen aus Bzl. vom Zersetzungspunkt 165 bis 166°. — Diazotiertes 6-Aminocumarin und 4-Brom-ar-tetrahydro-α-naphtylamin ergeben *Cumarin-6-diazo-1-amino-4-bromtetrahydronaphtalin*, $C_{10}H_{10}Br \cdot NH \cdot N_2 \cdot C_9H_5O_2$, braungelbe, knotenförmige Kristalle, Zersetzungspunkt 165—168°, wl. in organischen Lösungsmitteln.

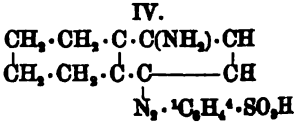
4-Brom-α-naphtylamin, $C_{10}H_6Br \cdot NH_2$, liefert bei Einw. auf sein eigenes Diazoniumsalz *4'-Brom-1-naphtalin-2-azo-4-brom-α-naphtylamin* (III.), rotes Pulver aus Bzl., das bei 178° dunkel wird und bei 181—182° schm., swl. in A. — Diazotiertes 6-Aminocumarin und 4-Brom-α-naphtylamin verbinden sich zu *Cumarin-6'-2-azo-4-brom-α-naphtylamin*, $C_9H_5O_2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$, braunrote Knoten aus Eg., F. 240 bis 241°, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid reagiert mit 4-Brom-α-naphtylamin unter B. von *p-Nitrobensol-2-azo-4-brom-α-naphtylamin*, $NO_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$, dunkelrotbraune Kristalle aus A., F. 201—202°; analog entstehen *o-Nitrobenzol-2-azo-4-brom-α-naphtylamin*, $NO_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^2 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$, dunkelbraune Nadeln mit dunkelbronzenem Reflex (aus Bzl.), F. 219—220°, und *m-Nitrobenzol-2-azo-4-brom-α-naphtylamin*, $NO_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^3 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$, rötlichbraune Blättchen aus Pyridin, F. 246°. — Diazotierte Sulfanilsäure u. 4-Brom-α-naphtylamin liefern *4-Brom-α-naphtylamin-2-azobenzol-4'-sulfosäure*, $HO_3S \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH_2$, dunkelgrüner, Wolle in saurem Bade rotbraun färbender Farbstoff, der durch Sn und HCl zu Naphtylen-1,2-diamin und Sulfanilsäure reduziert wird.

ar-Tetrahydro-α-naphtylamin reagiert mit diazotierter Sulfanilsäure unter B. von *ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-azobenzol-4'-sulfosäure* (IV.), gelbe, Wolle in saurem Bade hellorange färbende Blättchen, die durch Sn u. HCl zu Sulfanilsäure und *ar-Tetrahydronaphtylen-1,4-diamin*, $C_{10}H_{10}(NH_2)_2$, reduziert werden. Das Diacetylderivat letztgenannter Base, farblose Nadeln aus Eg., schm. bei 291—292°. — Ein vergleichshalber angestellter Vers. betreffend die Reduktion der *α-Naphtylamin-4-azobenzol-4'-sulfosäure* bestätigte die Resultate von GRIESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2192): es wurden Sulfanilsäure und Naphtylen-1,4-diamin erhalten.

III.

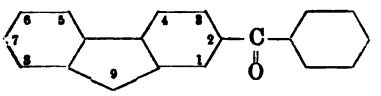


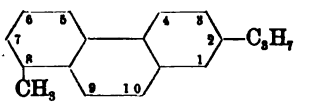
IV.



ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure kristallisiert aus h. W. in farblosen Prismen, die 1 Mol. H_2O enthalten, u. ist mäfsig l. in W.; ihr Ba-Salz, hellbraune, kristallinische Krusten aus W., entspricht der Formel $Ba(C_{10}H_{12}O_3NS)_2 + 3H_2O$, das Na-Salz der Formel $Na \cdot C_{10}H_{12}O_3NS + 2H_2O$. Diazotiert und mit β-naphtol-3,6-disulfosaurem Na gekuppelt, liefert die S. einen roten, l. Azofarbstoff; behandelt man die Diazoverb. mit $SnCl_2$ + HCl und kocht mit $CuSO_4$, so resultiert *Tetrahydronaphtalin-1-sulfosäure*, $C_{10}H_{11}SO_3H$. Das Ba-Salz dieser S., $Ba(C_{10}H_{11}O_3S)_2 + 3H_2O$, bildet knotenförmige Kristalle; das Chlorid, $C_{10}H_{11} \cdot SO_2Cl$, farblose Platten aus PAe., schm. bei 70,5°; das Anilid, $C_{10}H_{11} \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (aus dem Chlorid und Anilin in Äther), durchsichtige, nadelförmige Kristalle aus PAe. oder Prismen aus CH_3OH, schm. bei 144—145° und ist wl. in PAe., leichter l. in CH_3OH. — Unterwirft man diazotiertes ar-Tetrahydro-α-naphtylamin der Einw. von SO_2 und Cu-Pulver, so entsteht *Tetrahydronaphtalin-1-sulfinsäure*, $C_{10}H_{11} \cdot SO_2H$, farblose Nadeln aus SO_2-haltigem W. vom Zersetzungspunkte 103—105°, die durch alkal. $KMnO_4$ zu Tetrahydronaphtalin-1-sulfosäure oxydiert werden. — Läfst man das Na-Salz der ar-Tetrahydro-α-naphtylamin-4-sulfosäure in wss. Lsg. auf p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid einwirken, so entsteht ein braungelber Nd., der sich durch seine Rkk. als *p-Nitrobenzoldiazo-1-aminotetrahydronaphtalin-4-sulfosäure*, $HO_3S \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH \cdot N_2 \cdot {}^1C_6H_4{}^4 \cdot NO_2$, erweist. (J. Chem. Soc. London **85**. 736—58. 31/5. London SW. South Kensington. Royal College of Science.) HENLE.

M. Fortner, *Über 2-Benzoylfluoren und über Reten.* Das vom Vf. dargestellte *Benzoylfluoren*, $C_{20}H_{14}O$ (I.) (Monatshefte f. Chemie **23**. 921; C. **1902**. II. 1471), ist 2-Benzoylfluoren, identisch mit dem aus p-Nitrofluoren über die Diazoverb., das Cyanfluoren, die 2-Carbonsäure und deren Chlorid erhältlichen Benzoylfluoren; die Hydrazone und die durch Oxydation entstehenden Benzoylfluorenone sind ebenfalls die gleichen (die im „Beilstein" mit der Ziffer 5 versehene S. ist als *Fluorenoncarbonsäure-(4)* zu bezeichnen). Bei der Dest. mit Zn-Staub liefert die Fluorenoylbenzoesäure von GOLDSCHMIEDT und LIPSCHITZ (Monatshefte f. Chemie **2**. 443; Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4034; C. **1904**. I. 167) dasselbe Benzylfluoren wie 2-Benzoylfluoren; daher ist die Struktur auch dieser Körper festgestellt. Ferner liefs sich die Identität der aus Fluorencarbonsäure-(2) entstandenen Fluorenoncarbonsäure mit der von BAMBERGER und HOOKER (LIEBIGs Ann. **229**. 114. 158) aus Reten erhaltenen Säure nachweisen, weshalb eine der Seitenketten des Retens in p-Stellung zur Diphenylbindung im Phenanthrenkern stehen mufs, und Methyl u. Isopropyl nicht in p-Stellung zueinander sein können. Die Formel des *Retens* wäre die eines *8-Methyl-2-isopropylphenanthrens* oder *2-Methyl-8-isopropylphenanthrens* (vgl. II.).

I. 

II. 

2-Cyanfluoren, $C_{14}H_9N$. Man gibt zu nach DIEHLs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1758; C. **1901**. II. 305) dargestelltem Fluoren-2-diazoniumchlorid $CuSO_4$ u. KCN und erhitzt über 95°, bis die hellbraune Kupferdoppelverb. zers. ist; schwach gelbe Nädelchen (aus Ä.-A.), F. 88°. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 150° geht es über in *Fluorencarbonsäure-(2)* [*Fluorenmethylsäure-(2)*], $C_{14}H_{10}O_2$, Nädelchen aus Eg.; sublimieren oberhalb 260° unter Zers. — Ag-Salz, sehr lichtbeständig, swl. — *Methylester*, $C_{15}H_{12}O_2$. Man führt die S. mittels Thionylchlorid in das Chlorid über und gibt Methylalkohol zu; weifse Nädelchen (aus CH_3OH), F. 120°. — *2-Benzoylfluoren*, $C_{20}H_{14}O$. Aus dem Chlorid der Fluorencarbonsäure-(2), Bzl. und Aluminium-

chlorid. F. 126°. — *Diphenylenketoncarbonsäure-(2).* Man kocht 2-Fluorencarbonsäure mit Eg. und Natriumdichromat 2 Stdn. lang, oder man unterwirft das Ag-Salz der Dicarbonsäure aus Reten der trockenen Dest. ohne Vakuum. Gelbe Nadeln, F. 275°. — *Methylester*, $C_{15}H_{10}O_3$; aus dem mittels Thionylchlorid dargestellten Chlorid der S. und Methylalkohol; gelbe Nädelchen, F. 181°. (Monatshefte f. Chemie **25**. 443—52. 30/6. [3/3.] Prag. Lab. der deutschen Univ.) BLOCH.

R. Kobert, *Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen.* Vf. gibt einen Überblick über den jetzigen Standpunkt der Kenntnisse betreffend der Saponinsubstanzen, in welchem die physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften derselben, sowie der Ort ihres Vorkommens eingehend erörtert wird. Im Anschlusse daran werden die Resultate eigener Unterss. mitgeteilt. — Die Saponinsubstanzen können aus ihren wss. Lsgg. ebenso wie die Eiweifskörper durch Ammoniumsulfat mehr oder weniger vollständig ausgesalzen werden; das Aussalzen wird durch Erwärmen begünstigt: von den Substanzen der Quillajarinde wird die *Quillajasäure* vollständig gefällt, das *Quillajasapotoxin* dagegen nicht. Mit Hilfe von $(NH_4)_2SO_4$ gelingt daher eine Trennung der beiden Saponine ebensogut wie mit der bisher üblichen Bleimethode. Das levantische Sapotoxin ist nicht identisch mit dem der Quillajarinde, da es durch $(NH_4)_2SO_4$ teilweise gefällt wird. Durch $(NH_4)_2SO_4$ gefällt werden ferner: das *Cyclamin* der Erdscheibe, das *Melanthin* der Nigella sativa, das *Chamälirin*, *Sarsaponin*, die neutralen und sauren Saponine der *Guajakrinde* und *Guajakblätter*, die *Polygalasäure* aus Senegawurzel und besonders die *Cerëinsäure*. Radix saponariae rubrae enthält entgegen den bisherigen Angaben 2 Saponine: die durch $(NH_4)_2SO_4$ fällbare *Saporubrinsäure* und das nicht fällbare neutrale *Saporubrin*. Auch andere glykosidartige Körper sind durch $(NH_4)_2SO_4$ fällbar: so *Solanin*, *Solanëin*, *Helleborëin*, *Ipecacuanhasäure* und *Condurangin*. Beim Ausfallen aus den mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzten Fll. haben die Saponinsubstanzen die Fähigkeit, eine Reihe natürlicher und künstlicher Farbstoffe, welche für sich nicht fällbar sind, mit niederzureifsen, so die Rinden- und Wurzelfarbstoffe der Saponine enthaltenden Drogen, den Aplysienfarbstoff, den Farbstoff der Arbaciencier, ferner Methylenblau, Neutralrot, Methylviolett, Cyanin etc. Die *Sapogenine*, die Spaltungsprodd. der Saponine, haben die gleiche Eigenschaft wie die Saponine. Bemerkenswerterweise wird Blutfarbstoff nicht mitgefällt. Auch durch permeable Membranen hindurch werden die Farbstoffe von wss. Lsgg. der Saponine und von Condurangin angezogen und aufgespeichert. Gegen tierische Enzyme sind die Saponine aufserordentlich beständig; nur Auszüge von Kreuzspinnen, russischen Taranteln und getrockneten Ameisenpuppen spalten in geringer Menge Zucker ab. Bei direkter Einspritzung nicht letaler Dosen in die Blutbahn von Hunden, Katzen und Kaninchen verursachen die meisten Saponine keine Hämoglobinurie, eine Ausnahme machen Cyclamin, Parillin, Sarsasaponin, Smilasaponin, das Monesin und das Sapotin. Cyclamin bewirkt gleichzeitig lokale Fibringerinnung und Thrombenbildung. Es trifft nicht zu, dafs die im Reagensglase am stärksten hämolytisch wirkenden Saponine gleichzeitig auch am ehesten Hämoglobinurie erzeugen; hierbei spielen die Antikörper des Serums eine wichtige Rolle. Die hämolytische Wirkung eines jeden Saponins auf 100-fach mit NaCl-Lsg. verd. Blut hat unabhängig von der Art des Blutes eine bestimmte Gröfse; nur Meerschweinchenblut ist besonders empfindlich.

Weitere Eigenschaften der Saponine der Quillajarinde. Das Ausschütteln der Quillajasäure, der Polygalasäure und der Guajaksaponinsäuren, nicht aber des Sapotoxins aus wss. Lsgg. durch Amylalkohol oder Isobutylalkohol kann durch $(NH_4)_2SO_4$ und Erhitzen befördert werden. Die Saponinsubstanzen geben ebenso wie die Leichenalkaloide die Rk. mit $FeCl_3$ u. Ferricyankalium, einige erst

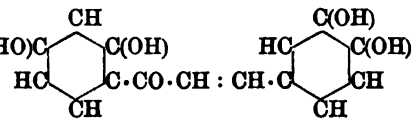
in der Wärme. Quillajasäure u. Sapotoxin reduzieren in der Wärme ammoniakal. Ag-Lsg. und $AuCl_3$. Die hämolytische Wirkung des Sapotoxins ist darauf zurückzuführen, daſs es mit dem Lecithin und dem Cholesterin der roten Blutkörperchen Verbb. eingeht und dadurch die Zellen zur Auflösung bringt. Diese Verbb., das *Lecithinsapotoxin* und das *Cholesterinsapotoxin*, lassen sich durch Erwärmen der Bestandteile in Ggw. von W. herstellen; ersteres wirkt noch hämolytisch u. protoplasmatötend, wie Sapotoxin selbst; das letztere ist völlig ungiftig. Der Organismus von Kaninchen ist im Stande, sich gegen langsam ansteigende Injektionen von Quillajasäure u. Sapotoxin ins Blut bis zu einem gewissen Grade zu immunisieren. Die Saponinsubstanzen der Quillajarinde sind starke Herzgifte; überlebende Herzen von Fröschen, von Torpedo ocellata und Aplysia limacina werden sehr schnell abgetötet; die Wirkung ist eine muskuläre, nicht nervöser Natur. Quillajasäure und Sapotoxin zeigen noch, in einer Verdünnung von 1 : 300 000 dem Seew. beigemengt, fischtötende Eigenschaften. Andere Seetiere werden weniger betroffen, Krebse fast gar nicht. Bei diesen verhindern die Chitinhäutchen der Kiemen den Durchtritt der Saponinsubstanzen. Cholesterinsapotoxin ist selbst bei Fischen ungiftig. Von den Saponinsubstanzen der Guajakrinde zeigt nur die Säure dieselben physiologischen Eigenschaften wie die der Quillajarinde. Die letale subkutane Dosis an Quillajasäure und Sapotoxin ist bei Krebsen und anderen Invertebraten zehnmal so groſs als bei Warmblütern. Intravenöse Injektionen wirken bei Cephalopoden, die ein geschlossenes Gefäſssystem haben, stärker als subkutane. Auf die roten Blutkörperchen von Knochen- und Knorpelfischen wirken Quillajasäure und Sapotoxin etwa so stark wie auf die des Rinderblutes. Für hämolytische Verss. kann das Blut ebenso gut mit 3,5%ig. NaCl-Lsg. oder Seew., als mit physiologischer NaCl-Lsg. verd. werden. Die weiſsen Blutkörperchen der Cephalopoden, Schnecken, Krebse und Gephyreen werden von den Saponinsubstanzen bei hinreichender Konzentration aufgelöst. Die Auflösung ist wie bei den roten Blutkörperchen auf die Bindung des in den weiſsen Blutzellen vorhandenen Lecithins und Cholesterins an die Saponine zurückzuführen. — Die Verwendung der giftigen Saponinsubstanzen der Quillajarinde und der roten Seifenwurzel in der Brauselimonadenindustrie, zur Herst. von Lebertran- und Ricinusemulsionen etc. ist gesetzlich zu verbieten. Als Ersatz wird das unschädliche neutrale Guajakrindensaponin vorgeschlagen. (Stuttgart. Verlag von FERDINAND ENKE. 1904.) KRÜGER.

Arthur George Perkin, *Der Farbstoff der Blüten von Butea frondosa.* Die beiden seiner Zeit (HUMMEL u. PERKIN, Proceedings Chem. Soc. **19**. 134; C. **1903**. I. 1415) als Modifikationen des Buteïns betrachteten Substanzen $C_{15}H_{12}O_5$ haben sich als zwei verschiedene Verbb. erwiesen; die farblose Substanz soll zur Unterscheidung von dem gelben Buteïn „*Butin*“ genannt werden. Sie kristallisiert aus A. in farblosen Nadeln, aus verd. A. in blaſsgelben, $^1/_2$ Mol. H_2O enthaltenden Nadeln und schm. bei 224—226°; ihr Triacetylderivat, $C_{15}H_9O_5(C_2H_3O)_3$, bildet farblose Blättchen vom F. 123—125°, das Tribenzoylderivat, $C_{15}H_9O_5(C_7H_5O)_3$, farblose Nadeln vom F. 155—157°. Beim Schmelzen mit kaustischem Alkali gibt Butin Resorcin und Protokatechusäure, bei niedrigerer Temperatur wird auch Resacetophenon gebildet. Bei der Methylierung entstehen *Buteïntrimethyläther*, $C_{15}H_9O_5(CH_3)_3$, gelbe Blättchen vom F. 156—158°, und *Butintrimethyläther*, $C_{15}H_9O_5(CH_3)_3$, fast farblose Nadeln vom F. 119—121°.

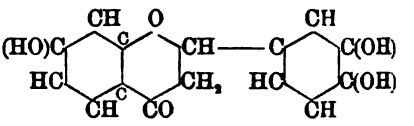
Buteïn, $C_{15}H_{12}O_5$, orangegelbe Nadeln vom F. 213—215°, wird in geringen Mengen neben Butin aus der Pflanze gewonnen; es entsteht ferner aus Butin bei Einw. von h., verd. kaustischem Alkali oder von alkoh. K-Acetat und kristallisiert aus verd. A. mit 1 Mol. H_2O. Das Tetracetylderivat, $C_{15}H_8O_5(C_2H_3O)_4$, bildet blaſsgelbe Nadeln vom F. 129—131°. Beim Schm. mit Alkali u. bei der Methylierung

liefert Buteïn dieselben Prodd. wie Butin. — Durch Digerieren mit sd. verd. alkoh. H_2SO_4 wird Buteïn partiell in Butin zurückverwandelt; ebenso geht Buteïntrimethyläther beim Digerieren mit alkoh. H_2SO_4 in Butintrimethyläther über. Durch Digerieren mit alkoh. Kali und W. wird umgekehrt Butintrimethyläther in Buteïntrimethyläther übergeführt. — Da Buteïntrimethyläther auch durch Kondensation von *Veratrumaldehyd* mit *Resacetophenonmonomethyläther* erhalten werden kann, so folgt, daſs Buteïn als *Tetraoxybenzylidenacetophenon* (I.) zu betrachten ist,

I.



II.



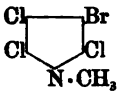
wogegen dem Butin Formel II. zukommen dürfte. (Proceedings Chem. Soc. **20** 169—70. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

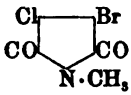
K. A. H. Mörner, *Einige Worte über das β-Hämin.* Die vom Vf. früher unter dem Namen β-Hämin beschriebene Verb. der Formel $C_{85}H_{35}N_4FeO_4Cl$ ist vermutlich nichts als ein in geringem Maſse ätherifiziertes gewöhnliches Hämin ($C_{34}H_{33}N_4FeO_4Cl$) gewesen und deshalb nicht mehr als besondere Substanz zu betrachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 542—47. 26/5. [25/4.] Stockholm.) NEUBERG.

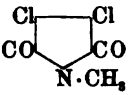
G. Mazzara und **A. Borgo**, *Neue Untersuchungen über das Trichlorpyrrol.* V. Mitteilung. Das bei Einw. von 72 g SO_2Cl_2 (3½ Mol.) auf 10 g Pyrrol (1 Mol.) entstehende *Trichlorpyrrol* (vergl. Vff., S. 120) wird in fast theoretischer Ausbeute erhalten, wenn man das Reaktionsprod. mit H_2O-Dampf bei 100 mm Druck unter Verdunkelung des Auffangegefäſses destilliert. Das gegen Licht und Luft höchst empfindliche Trichlorpyrrol, gelbliches Öl, gibt (30 g) tropfenweise in HNO_3, D. 1,48 (90 g) gegossen, ein mit dem von CIAMICIAN und SILBER beschriebenen *Monochlormaleïnimid*, C_4ClO_2HNH, farblose Blättchen, F. 130°, identisches Oxydationsprod. Daneben entstehen geringe Mengen von *Dichlormaleïnimid*, von Spuren von Tetrachlorpyrrol herrührend. Wie bereits MAZZARA (Gaz. chim. ital. **32**. II. 313; C. **1902**. II. 901) hervorgehoben, ist zur Darst. von Trichlorpyrrol immer ein kleiner Überschuſs von SO_2Cl_2 empfehlenswert; ferner geht die Rk. glatt nur bei Abwesenheit jeder Spur von Feuchtigkeit vor sich, weshalb Vff. immer frisch gereinigtes SO_2Cl_2 und Pyrrol, ferner vollkommen absoluten Ä. (wiederholt über Na destilliert) verwenden. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 414—20. 24/6. [14/2.] Parma. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

G. Mazzara, *Methylbromtrichlorpyrrol und Chlorbrommaleïnmethylimid.* (Vgl. vorst. Ref.) *Methylmonobromtrichlorpyrrol*, $C_4Cl_3BrNCH_3$, der Formel I. B. Man läſst durch 9 g in 200 ccm W. suspendiertes Methyltrichlorpyrrol 8 g Bromdämpfe mittels eines langsamen Luftstromes streichen. Aus sd. A. lange, dünne, weiſse Nadeln, F. 120°, schwer flüchtig mit H_2O-Dämpfen, bei 100° unter geringer Zers. sublimierbar, unl. in verd. KOH, l. in w. H_2SO_4 unter Rotfärbung. Dieselbe Verb. entsteht auch, durch Spuren eines bromreicheren Körpers verunreinigt, aus 9 g Methyltrichlorpyrrol in 100 g Eg. bei Einw. von Brom bei 0°. Beim Eintragen des Methylbromtrichlorpyrrols (5 g) in auf 0° abgekühlte rauchende HNO_3 (15 g) entsteht das *Chlorbrommaleïnmethylimid*, $C_4ClBrO_2NCH_3$ (Formel II.). Aus A., bezw. durch Sublimation gereinigte, lange Nadeln, F. 103°. Bei Einw. von Brom (8 g) auf das in 150 g Eg. gel. *Methyltetrachlorpyrrol* (10 g) entsteht das auch bei der Oxydation

desselben mit HNO_3 erhältliche *Dichlormaleïnmethylimid*, $C_4Cl_2O_2NCH_3$ (Formel III.),

I. 

II. 

III. 

noch durch Spuren einer Br-haltigen Verb. verunreinigt. (Gaz chim. ital. **34**. 482 bis 491. 24/6 [24/2.] Parma. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

Arthur George Perkin, *Ein Bestandteil des Javaindigos.* RAWSON (J. Soc. Chem. Ind. **18**. 251; C. **99**. I. 1087) hat gezeigt, daſs Javaindigo einen gelben Farbstoff enthält. Diese Substanz ist identisch mit Kämpherol, $C_{15}H_{10}O_6$ (vgl. PERKIN und WILKINSON, J. Chem. Soc. London **81**. 587; C. **1902**. I. 1356). Sie bildet gelbe Nadeln vom F. 276—277° u. liefert ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Tetracetylderivat, $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_4$, das nach dem Umkristallisieren aus CH_3OH zuerst bei 116—120° und nachher bei 181—182° schm. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 172. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

William Popplewell Bloxam, *Unsere gegenwärtigen Kenntnisse von der Chemie des Indigos.* Da die Best. des Maximalindigobetrags, der bei jedem einzelnen Stadium der Indigodarst. erhalten wird, sowie auch die Best. des im Blatt der grünen Pflanze enthaltenen Indigos von der Reinheit des als Vergleichsmuster benutzten Indigotins abhängt, so wurde der N-Gehalt in den besterhältlichen Proben bestimmt; hierbei zeigte sich, daſs sie nur ca. 90% Indigotin enthalten. — Da die reinen Substanzen durch Behandlung von Indigokuchen oder des synthetischen Prod. mit Lösungsmitteln nicht zu gewinnen waren, so wurde der rohe Indigo unter vermindertem Druck sublimiert; auf diesem Wege wurde ein gut kristallisiertes Prod. erhalten, welches den für Indigotin berechneten N-Gehalt zeigte. — Wurde dies reine Material sulfoniert und mittels der $KMnO_4$-Methode analysiert, so resultierten Werte, die bis zu 300% vom Gewicht der verwandten Substanz erreichten. Da diese Methode bei den gewöhnlichen technischen Indigoanalysen angewandt wird, so erklären sich die auſserordentlichen Schwankungen der für Indigokuchen u. für die während der verschiedenen Fabrikationsstadien gewonnenen Prodd. („Mahai") veröffentlichten Werte. — Es hat sich ferner gezeigt, daſs die unter dem Namen „Indirubin" oder „Indigrot" bekannte rote Substanz, welche in dem aus Pflanzenindigo gewonnenen Kuchen auftritt, kein Indigoderivat ist, da sie keinen N enthält. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 159—60. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

John Norman Collie, *Die Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und die Konstitution von Pyronverbindungen.* Die Einw. von Acetylchlorid auf das Di-Na-Salz des Diacetylacetons wurde untersucht, um festzustellen, ob die Einführung zweier Acetylgruppen in das Mol. des Dimethylpyrons dessen Fähigkeit zur B. von Salzen mit SS. aufheben würde. Als Prod. der Einw. von Acetylchlorid auf das Na-Salz in Chloroformlsg. wurde *Diacetyldimethylpyron*, F. 124°, erhalten (vergl. THOMAS u. LEFÈVRE, Bull. Soc. Chim. Paris [2] **50**. 193; C. **88**. 1349). Bei einer Wiederholung des Verf. schmolz das Hauptprod. bei 95°; bei einem dritten Vers., in welchem man die Substanzen bei der Temperatur einer Kältemischung miteinander reagieren lieſs, wurde eine Verb. vom F. 75° erhalten. Die drei Substanzen erwiesen sich als isomer und besitzen die Zus. $C_{11}H_{12}O_4$.

Diacetyldimethylpyron gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung u. läſst sich sublimieren; beim Kochen mit Barytwasser liefert es ein gelbes Ba-Salz, das in verd. HCl l. ist und mit Ferrisalzen eine dunkelrote Färbung gibt. Die Verb. besitzt keinerlei

basische Eigenschaften u. entfärbt Br nicht. — Die Substanz vom F. 95° gibt mit $FeCl_3$ eine purpurne Färbung, liefert beim Erhitzen mit 80%ig. H_2SO_4 Essigsäure und Orcin, wird durch Br in ein Monobromderivat, $C_{11}H_{11}O_4Br$, vom F. 79° verwandelt und liefert ein Acetylderivat, $C_{11}H_{11}O_4(C_2H_3O)$, vom F. 75°. In wss. NaOH löst sich die Verb. mit gelber Farbe und fällt aus dieser Lsg. bei Zusatz von S. unverändert wieder aus; die Substanz ist demnach *Diacetylorcin*. — Die *Substanz* vom F. 75° gibt mit $FeCl_3$ gleichfalls eine purpurrote Färbung und entfärbt eine Lsg. von Br in der Kälte. Beim Erwärmen mit NaOH verwandelt sie sich in die Verb. vom F. 94°, bei der Behandlung mit HCl in Diacetyldimethylpyron. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 158—59. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Johannes Schroeder, *Chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten des Pyridins und von Metallsalzen zu und in Pyridin.* Die in früherer Arbeit nachgewiesenen Ionenrkk. in Pyridin werden für eine Zahl von Metallsalzen erweitert durch Rkk. und Molekulargewichtsbestst. Die molekulare Siedepunktserhöhung des Pyridins ist 28,5. Sein Molekulargewicht in W. ist normal. *Quecksilberchlorid* verbindet sich mit Py (= Pyridin) zu $HgCl \cdot 2Py$ u. $HgCl_2 \cdot Py$; das Molekulargewicht des ersteren wird in Py nur halb so groſs, als die Theorie verlangt, gefunden. *Quecksilberbromid, Quecksilberjodid, Quecksilbercyanid* vereinigen sich gleichfalls mit 2 Py. Die Löslichkeit nimmt zu vom Chlorid zum Cyanid. Die Molekulargewichte vom Bromid ab sind zu groſs. H_2S fällt aus allen Py-Lsgg. von Hg-Salzen rotes Sulfid. Stannochlorid zers. alle zu Hg. $HgCl_2$ wird durch NH_3 aus Py-Lsg. vollständig gefällt, ebenso das Bromid. Bei den Silbersalzen sind alle in Py gefundenen Molekulargewichte gröſser als die berechneten. Durch freien S werden sie in Sulfide verwandelt. KCNS und Quecksilberjodidjodkalium scheiden aus einer Lsg. von $AgNO_3$ in Py KNO_3 ab; mit BaJ_2 und $SrCl_2$ fallen die entsprechenden Salze. Durch $PbCl_2$ entsteht mit $Ag_2SO_4 = PbSO_4$, mit $CaCl_2 = CaSO_4$, mit $HgBr_2 = HgSO_4$. NH_3 verbindet sich zu $Ag_2SO_4 \cdot 4NH_3$. — *Kupferchlorid* gibt mit Ag_2SO_4 Kupfersulfat und mit NH_4-Salzen unl. NH_4Cl, mit NH_3 das Additionsprod. $CuCl_2 \cdot 4NH_3$. — *Ferrichlorid* wird durch Cu_2Cl_2 u. $SnCl_2$ zu $FeCl_2$ reduziert, durch NH_3 als Doppelverb. gefällt, während durch NH_4CNS NH_4Cl entsteht. — *Ferrochlorid* läſst sich durch Cl, Br, J zu Fe^{III} oxydieren und wird durch Ag_2SO_4 als $FeSO_4$ abgeschieden; mit NH_4CNS entsteht wieder NH_4Cl und mit NH_3 eine Doppelverb. — Lsgg. von wasserfreien Neutralsalzen in Py reagieren neutral. Vielfach stört die Ggw. von beträchtlichen Mengen W. die beschriebenen Rkk. nicht. (Habilitationsschrift. Gieſsen **1904**. Hessische LUDWIGS-Univ.) MEUSSER.

Ernst Murmann, *Das Kalium- und Natriumsalz der β-Pyridinsulfosäure.* Das Kaliumsalz $C_5H_4N \cdot SO_3K$, bildet aus h. wss. Lsg. schwach gelbliche, wasserfreie, spitze Nadeln, das Na-Salz $C_5H_4N \cdot SO_3Na$, groſse, rechteckige, schwach gelbliche Tafeln mit $1^1/_2$ Mol. Kristallw., das bei 130° völlig entweicht. Beide Alkalisalze sind ll. in W. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 272—73. 15/6.) WOY.

Ernst Murmann, *α-Phenylchinolin.* Es wurde gefunden Kp. unkorrigiert 361°, korrigiert 363°, F. 84°, E. 80—81° swl. in k., etwas leichter l. in h. PAe., swl. in k. A., ll. in h. A., ll. in Bzl., Äthylacetat, Amylacetat, in Ä., CS_2, Aceton. Die Base hat starke Triboluminezenz. Selbst kleine Stückchen leuchten bei heftigem Schütteln in einem Pulverglase im Finstern. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 273. 15/6.) WOY.

Richard Willstätter u. **Wilhelm Marx**, *Lupinidin und Sparteïn.* Die von G. BAUMERT (LIEBIGS Ann. **224**. 321; **225**. 365; **227**. 207), G. CAMPANI und S. GRIMALDI (Gaz. chim. ital. **21**. 432), ferner von E. SCHMIDT und L. BEREND

(Arch. der Pharm. **235**. 262; C. **97**. II. 360) und E. SCHMIDT und C. GERHARD (Arch. der Pharm. **235**. 342; C. **97**. II. 554) für das Lupinidin aufgestellte Formel $C_8H_{15}N$ hat sich als irrtümlich erwiesen. In Fortsetzung früherer Untersuchungen (vergl. WILLSTÄDTER und FOURNEAU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1910; Arch. der Pharm. **240**. 335; C. **1902**. II. 131 und 650) haben Vff. jetzt bewiesen, daſs dieser O-freien Base die *empirische Formel* $C_{15}H_{26}N_2$ zukommt, und daſs Lupinidin identisch mit dem Sparteïn ist. Die Annahme von CH. MOUREU und A. VALEUR (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1144; C. **1903**. II. 671) — das Molekül des Sparteïns bestehe aus 2 oder 3 Ringen — ist irrtümlich; zufolge ihrer empirischen Formel u. dem Verhalten gegen $KMnO_4$ enthält die Base entweder einen Ring von aromatischem Charakter oder, was wahrscheinlicher ist, vier gesättigte Ringe. Das gleichzeitige Vorkommen von Sparteïn und Lupinin in der gelben Lupine läſst vermuten, daſs zwischen beiden Alkaloiden konstitutionelle Beziehungen existieren, mit deren Aufklärung Vff. noch beschäftigt sind. Nach den jetzigen Unterss. sind es also nur 3 Pflanzenalkaloide, die in den verschiedenen Lupinenarten vorkommen: 1. *Lupinin*, $C_{10}H_{19}ON$, in Lupinus luteus und L. niger. 2. *Sparteïn*, $C_{15}H_{26}N_2$ in Lupinus luteus u. L. niger. 3. *Lupanin*, $C_{15}H_{24}ON_2$, in racemischer und linksdrehender Form in Lupinus albus, L. angustifolius und L. perennis. — Die Auffindung des Sparteïns in der gelben Lupine bietet auch praktisches Interesse im Hinblick auf die *Lupinenkrankheit* der Schafe, deren Ursache noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Vff. isolierten das *Lupinidin* aus den Lupininmutterlaugen durch successive Umwandlung in das H_2O-unl. Sublimatdoppelsalz u. in das saure, in A. swl. Sulfat. Die freie Base besitzt die bekannten Eigenschaften des Sparteïns; farbloses, dickes Öl von sehr schwachem Geruch (die Angaben von BAUMERT u. BEREND, die Base rieche schierlingsartig, bezw. fruchtätherähnlich, sind unzutreffend); ll. in A., Ä. u. Bzl. (die Literaturangabe, Sparteïn sei unl. in Bzl. und Lg., ist irrtümlich), swl. in W.; es bildet kein Hydrat (vergl. BAUMERT). Die Base ist mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig, entgegen den Angaben von MOUREU und VALEUR. Die Angaben über den Kp. des Sparteïns differieren erheblich (vergl. Original). Vff. fanden Kp_{13}. 180,5°, Kp_{13}. 170,5°, ferner D^0_4. 1,034; D^{20}_4. 1,023; $[\alpha]_D^{20} = -5{,}96°$ und bei der Lsg. in 99%ig. A. (c = 14,206) $[\alpha]_D^{21} = -16{,}41°$. — Auch die Angaben von A. ASTRUC (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 98; C. **1901**. II. 429) u. von MOUREU und VALEUR (l. c.), daſs die Base bei Anwendung von Phenolphtaleïn 1 Mol. S. zur Neutralisation brauche, sind nicht genau. Vff. fanden, daſs die Base weniger als die monomolekulare Menge S. zur Neutralisation erfordert und daſs die Menge der S. abhängig ist von der Konzentration. — Pt-Salz, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, F. 243,5° unter Aufschäumen. — Saures Sulfat, $C_{15}H_{26}N_2 \cdot 2H_2SO_4$, Wärzchen zugespitzter Prismen (aus Methylalkohol), Zers. bei 232° unter Aufschäumen. Die Zus. dieses Salzes ist nicht konstant. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2351—57. 11/6. [30/5.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) VOLLAND.

James Johnston Dobbie und **Charles Kenneth Tinkler**, *Die Konstitution des Hydrastinins*. Das Studium der Absorptionsspektra des *Hydrastinins*, $C_{11}H_{13}O_2N$, hat ganz ähnliche Resultate ergeben, wie sie mit Cotarnin (J. Chem. Soc. London **83**. 598; C. **1903**. I. 1034) erhalten wurden. Lsgg. von Hydrastinin in Ä. oder Chlf. sind ebenso wie die feste Substanz farblos, und ihre Absorptionsspektra sind

I. $C_7H_4O_2 \begin{cases} CH_2 \cdot N \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{cases}$ II. $C_7H_4O_2 \begin{cases} CHOH \cdot N \cdot CH_3 \\ CH_2 — CH_2 \end{cases}$

praktisch identisch mit den Spektren des Hydrohydrastinins, einer Verb., welcher man die durch Formel I. ausgedrückte Konstitution zuschreibt. Aus diesem Grunde

ist die Carbinolformel II., nach welcher Hydrastinin sich von Hydrohydrastinin nur dadurch unterscheidet, daſs ein H-Atom durch OH ersetzt ist, der Formel mit offener Kette oder Aldehydformel von ROSER vorzuziehen; letztere läſst die Übereinstimmung zwischen den Absorptionsspektren der beiden Substanzen völlig unerklärt.

Wss. oder alkoh. Hydrastininlsgg. andererseits, welche gelb gefärbt sind und fluoreszieren, geben Spektra, die mit denen der Hydrastininsalze übereinstimmen. Es scheint demnach, daſs Hydrastinin unter dem Einfluſs dieser Lösungsmittel aus der Carbinolform in die Ammoniumform übergeht, indem die OH-Gruppe vom C-Atom an den N wandert und den Komplex $>N(CH_3)\cdot OH$ bildet. — Die Spektra der farblosen Lsgg. stimmen völlig überein mit denen entsprechender Cotarninlsgg. Die Spektra der gefärbten Lsgg. besitzen drei Absorptionsbänder, deren Lage den beiden Bändern in den Cotarninspektren entspricht. — Alle Hydrastininderivate, welche untersucht wurden, gaben Spektra, die völlig oder fast völlig identisch waren mit denen des Hydrohydrastinins oder denen der Hydrastininsalze. — A. verleiht einer äth. Hydrastininlsg. eine gelbe Farbe, deren Tiefe zunimmt, wenn das Verhältnis des A. zum Ä. wächst. Eine Prüfung der Spektra solcher Lsgg. zeigt, daſs der Alkoholzusatz einen allmählichen Übergang der Carbinolform in die Ammoniumhydroxydform zur Folge hat. Die entgegengesetzte Umwandlung findet statt bei Zusatz von Alkalien zu der gelben Lsg. von Hydrastininverbb.; das Verschwinden der Fluoreszenz zeigt die völlige Umwandlung der Ammoniumhydroxydform in die Carbinolform an. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 162—63. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Oskar Keller, *Über das Damascenin*. Im Anschluſs an die Arbeiten von POMMERENHNE (Arch. der Pharm. **237**. 475; **238**. 531; **239**. 34; **242**. 295; C. **99**. II. 669; **1900**. II. 981; **1901**. I. 633; **1904**. II. 131) hat Vf. das Verhalten des Damascenins gegen Brom, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid untersucht u. sodann das Umlagerungsprod. des Damascenins, das Damascenin-S, eingehend studiert. — Versetzt man eine absol.-alkoh. Lsg. von Damasceninchlorhydrat, $C_9H_{11}O_3N\cdot HCl + H_2O$, F. bei raschem Erhitzen 193—197° unter Zers., mit Brom, so scheidet sich das Bromhydrat einer *Dibromverb.*, $C_9H_{11}O_3NBr_2\cdot HBr$, in weiſsen, würfelähnlichen Kristallen, F. 198—201° unter Zers., zl. in W. und verd. A., schwerer in absol. A., fast unl. in Ä., ab. — *Monoacetylderivat des Damascenins*, $C_9H_{10}O_3N\cdot COCH_3$, durch Kochen von Damasceninchlorhydrat mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (letzteres ist vorzuziehen), farblose, rechteckige Tafeln aus A., Nadeln aus W., F. 203—204°, fast unl. in k., l. in h. W., ll. in A., weniger in Ä.

Am schnellsten und vollständigsten gelingt die Umlagerung des Damascenins in die isomere S., das *Damascenin-S*, wenn das Damasceninchlorhydrat in etwa der fünffachen Menge A. gel., Kalilauge bis zur alkal. Rk. zugesetzt u. noch so viel W. zugegeben wird, daſs das sich zunächst ausscheidende KCl gel. bleibt. Dicke, an den Enden schräg abgeschnittene, ziemlich rasch verwitternde Prismen oder Tafeln mit rhombischer Grundfläche aus W., F. der lufttrocknen Verb. 78° unter vorherigem Erweichen, der bei 90° getrockneten Verb. (geringe Zers.) 143—144°, ll. in W. und A., weniger leicht in Essigäther und Chlf., noch weniger in Ä.; die Lsgg. in A., Essigäther, Chlf. und Ä. fluoreszieren schön blau, die wss. Lsg. reagiert sauer und zers. Carbonate. Aus einem Gemisch von absolut. A. und Chlf. kristallisiert das Damascenin-S wasserfrei in kleinen, sehr harten, durchsichtigen Tafeln vom F. 144°. Hydrochlorid, $C_9H_{11}O_3N\cdot HCl + H_2O$, F. bei schnellem Erhitzen 209—211°. Pt-Salz, $(C_9H_{11}O_3N\cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, gelbe bis bräunlichgelbe Nadeln, F. 202—203°. Hydrobromid, $C_9H_{11}O_3N\cdot HBr + H_2O$, durchsichtige Tafeln oder Nadeln aus W., F. 204—206°. Sulfat, $C_9H_{11}O_3N\cdot H_2SO_4 + H_2O$, durchsichtige, etwas hygroskopische Nadeln, F. 209—210°, sll. in W. Ag-Salz, $C_9H_{10}O_3NAg + H_2O$, weiſser, amorpher Nd., fast unl. in k. W., ll. in NH_3 und HNO_3, zers. sich mit h. W. unter Spiegel-

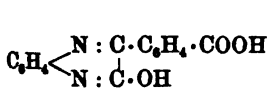
bildung. Die Zus. u. Eigenschaften des Kupfersalzes sind je nach den Darstellungsbedingungen verschieden. Chlorhydrat des *Methylesters*, $C_9H_{10}O_3(CH_3)N \cdot HCl + H_2O$, etwas hygroskopische Nadeln, F. 199—200°.

Dibromverb. des Damascenin-S, $C_9H_{11}O_3NBr_2$, aus den Komponenten in absolut.-alkoh. Lsg. Nadeln, F. 206—208°, ll. in W. u. A., unl. in Ä. Aus der Verschiedenheit dieses Prod. von der Bromverb. des Damascenins (s. o.) folgt, daſs das Damascenin bei der Einw. von Brom nicht umgelagert wird. Einw. von Essigsäureanhydrid auf Damascenin-S führt jedoch zum gleichen Prod., wie die Einw. des Acetylchlorids und Essigsäureanhydrids auf Damasceninchlorhydrat, so daſs bei dieser Rk. eine Umlagerung des Damascenins in die isomere S. eintritt. Jodmethyl wirkt auf das Acetylderivat nicht ein. — *Jodmethylat des Damascenin-S*, $C_9H_{10}O_3N \cdot CH_3 \cdot HJ + H_2O$, durch $2^1/_2$-stündiges Erhitzen von Damascenin-S oder Damascenin — es tritt also auch hierbei Umlagerung ein — mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr auf 100°, farblose Nadeln oder Blättchen, F. 172—173°, sll. in W., A. und Ä. *Verb.* $C_9H_{10}O_3N \cdot CH_3$, durch Zers. des Jodmethylats mit Sodalsg., farblose Blättchen aus Essigäther + PAe., F. 118—119°, ll. in A., Essigäther, Chlf., etwas schwerer in W., fast unl. in PAe. *Verb.* $C_9H_{10}O_3N(CH_3) \cdot CH_2J + H_2O$, durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen der Mutterlauge der Verb. $C_9H_{10}O_3N \cdot CH_3$ mit Holzgeist und Jodmethyl im Rohr auf 100°, weiſse Kriställchen, F. lufttrocken 175—176°, nach dem Trocknen über H_2SO_4 oder bei 50—60° 164—166°, sll. in W. und A. Chlorid, leicht verwitternde Nadeln. F. nach dem Trocknen über $CaCl_2$ 185—186°. Das korrespondierende Hydroxyd spaltet bei der Dest. kein Amin ab. — Einw. von salpetriger S. auf Damascenin-S oder Damascenin führt — im letzteren Fall unter gleichzeitiger Umlagerung — zur *Nitrosoverb.* $C_9H_{10}O_3NNO$, farblose Nadeln aus W., F. 150—152°, ll. in A., Ä., Essigäther, wl. in k., zl. in h. W.

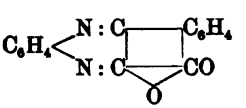
Nach den bisherigen Beobachtungen tritt eine Umlagerung des Damascenins in Damascenin-S immer dann ein, wenn das N-Atom durch die Rk. beeinfluſst wird. — Durch die bis jetzt ausgeführten Verss. ist es gelungen, in dem Mol. des Damascenin-S die Atomgruppen $-OCH_3$, $-COOH$ und $-NHCH_3$ nachzuweisen, so daſs die Formel des Damascenin-S, $C_9H_{11}O_3N$ in $C_6H_2(OCH_3)(NHCH_3) \cdot COOH$ aufgelöst werden kann. Um die Natur des Kohlenstoffkerns C_6 kennen zu lernen, stellte Vf. eine Reihe von Verss. an, ohne jedoch bis jetzt bei der Mehrzahl derselben diesen Zweck in befriedigender Weise zu erreichen. — Durch längeres Kochen des Damascenin-S mit HJ vom Kp. 127° wird auſser der OCH_3-Gruppe auch die NCH_3-Gruppe entmethyliert. — Durch längeres Erhitzen von Damasceninchlorhydrat mit HJ und rotem P im Rohr auf 150—160° bildet sich neben anderen Prodd. unter Abspaltung von CH_3 und CO_2 o-Aminophenol. Damascenin und Damascenin-S leiten sich also vom o-Anisidin ab. Damascenin-S kann als eine in der NH_2-Gruppe methylierte o-Anisidincarbonsäure betrachtet werden. (Arch. der Pharm. **242**. 299—327. 9/5. u. 4/7. Marburg. Pharm.-chem. Inst. der Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Manuelli u. **G. Silvestri**, *Kondensation des o-Phenylendiamins mit Phtalonsäure.* Diese Kondensation liefert bei direktem Erhitzen sowohl wie in alkoh. Lsg. unter Austritt von 2 Mol. W. ein saures *Chinoxalinderivat* der Formel I., das beim Erwärmen, bezw. mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid das *Lakton* der Formel II.

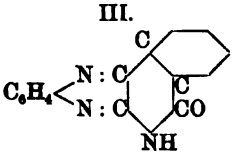
I.



II.



III.



bildet. Dasselbe läfst sich leicht in die S. wieder zurückführen, andererseits auch durch Einw. von NH_3 in das *Pyridinderivat* der Formel III. verwandeln.

Experimenteller Teil. Beim Erhitzen von Phenylendiamin unter Zusatz von Phtalonsäure auf 180—200°, bezw. am Rückfluſskühler in alkoh. Lsg. entsteht als Kondensationsprod. die *Säure* $C_{15}H_{10}O_3N_2$ (Formel I.), aus A. und Essigester dünne, weiſse Blättchen, F. 232° unter Zers., wl. in W., l. in Alkalien, aus diesen Lsgg. durch Mineralsäuren ausfällbar. In konz. HCl u. in 50%ig. H_2SO_4 löst sich die S. zum Teil; die Lsg. und das Ungelöste färben sich gelb unter B. einer anscheinend *tautomeren Form*, die nur in Ggw. von starken SS. beständig ist u. durch W. in die ursprüngliche weiſse S. sich zurückverwandelt. Ba-Salz, $(C_{15}H_9O_3N_2)_2Ba + 10H_2O$, aus der S. und $BaCO_3$, weiſse Nadeln, kauml. in k., zl. in w. W.; verliert 9 Mol. H_2O im Vakuum bei 100°, das zehnte erst bei 160° unter Zers. NH_4-Salz, $C_{15}H_{10}O_3N_2NH_3$, aus der alkoh. Lsg. der S. u. konz. NH_3. Aus W. weiſse, nadelförmige Kristalle, wl. in A., sll. in W. *o-Phenylendiamin*-Salz, $C_{15}H_{10}O_3N_2C_6H_4N_2H_4$. B. beim Erhitzen von der S. u. von Phenylendiamin in sd. A. am Rückfluſskühler. Gelbe, glänzende, kleine Tafeln, F. 203° unter Zers. Die S. liefert beim Erhitzen bis zum Schmelzen, sowie am Rückfluſskühler mit überschüssigem Acetanhydrid, bezw. Acetylchlorid das entsprechende *Lakton*, $C_{15}H_8O_2N_2$ (Formel II.), aus A. oder Bzl. Nadeln, F. 201—203°, in Bzl.-Lsg. fluoreszierend, die, in W. suspendiert und nach Zusatz von wenigen Tropfen KOH-Lsg. erhitzt, beim Fällen mit Mineralsäuren die ursprüngliche S. zurückbilden, bezw. mit Barytw. das entsprechende Ba-Salz liefern. Beim zweistündigem Erhitzen mit alkoh. NH_3 im Einschmelzrohr bei 100° entsteht das *Pyridinderivat*, $C_{15}H_8ON_2NH$ (Formel III.), aus A. dünne, gelb gefärbte Nadeln, F. 266°, charakterisiert durch das Pt-Salz, $(C_{15}H_9ON_3HCl)_2PtCl_4$, strohgelbe Nadeln. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 493—500. 24/6. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Harry W. Bresler, *Über die Bestimmung der Nukleïnbasen im Safte von Beta vulgaris.* Im ganzen nach dem Verf. von SALOMON u. KRÜGER hat Vf. die Purinbasen des frischen Rübensaftes isoliert; aus 1 l Saft, dessen N-Gehalt 0,2345 g betrug, wurden erhalten 0,0202 g *Heteroxanthin*, 0,0280 g *Adenin*, 0,0515 g *Xanthin*, 0,0520 g *Hypoxanthin*, 0,0520 Carnin und 0,0801 g Guanin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 535—41. 26/5. [23/4.].) NEUBERG.

A. Kossel, *Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Eiweiſschemie.* (Z. f. angew. Ch. **17**. 948—49. — C. **1904**. II. 132.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

Eug. Charabot und **Alex. Hébert**, *Untersuchungen über die vegetabilische Acidität.* Die an der Pfefferminz-, Geranium- und Basilicumpflanze, sowie den grünen Organen des Mandarinen- und Bitterorangenbaumes ausgeführte Unters. hatte im groſsen und ganzen folgendes Ergebnis. Die Acidität an freien, flüchtigen SS. ist stets im Blatt am gröſsten; sie ist bei den im Dunkeln gezogenen Pflanzen höher, als bei den unter n. Lichtverhältnissen kultivierten. Durch die Entfernung der Blüte wird die flüchtige Acidität der Blätter auf Kosten der anderen Organe erhöht. Das Blatt ist stets reicher an gesamt-flüchtiger S. als der Stengel. Die Alkalinität der Asche ist am gröſsten im Blatt. Bei Lichtabschluſs nimmt der Gehalt an gebundener organischer S. merklich zu, und zwar ist es vor allem der unl. Teil der Asche, welcher die Zunahme zeigt. Durch die Entfernung der Blüte wird der Gehalt an gebundener organischer S. verringert. Die Gesamtmenge an organischen SS. ist um so reicher an SS. mit niedrigem Molekulargewicht, je

energischer das betreffende Organ in seinen Geweben O fixiert. Die letzte Schlufsfolgerung bildet ein neues Argument zu Gunsten der Hypothese, nach welcher die organischen SS. als Oxydationsprodd. gewisser Grundstoffe, wahrscheinlich der Kohlehydrate, angesehen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1714—16. [27/6.*].)
DÜSTERBEHN.

J. Aparin, *Untersuchungen über die Natur des Fettes der Erdbeere.* Zur Unters. diente die Walderdbeere, *Fragaria vesca*. Sie verliert an der Luft bei Zimmertemperatur 84,28%, bei 100° —92,04% W. Der Aschengehalt der lufttrockenen Frucht ist 5,53%. Der Fettgehalt der bei 100° getrockneten Substanz beträgt bei Verwendung von PAe. als Extraktionsmittel 11,64%, für den Samen —20,85%. Das braune Öl hat D^{15}_4 0,9345; $[\alpha]_D^{25}$ = 1,4790; ll. in Ä., Chlf., Bzl., PAe.; wl. in A. Es gehört, gleich dem Leinöl, zu den trocknenden Ölen. Es wurde die VZ. — 193,8 —, die Jodzahl nach HÜBL — 192,3 —, die Säure-, Acetylzahl etc. bestimmt. Die Menge der unl. Fettsäuren beträgt 88,20%.

Auf Grund zahlreicher, im Referat nicht gut wiederzugebender Verss. weist Vf. nach, dafs im Säuregemisch etwa 81% *Leinölsäure*, 10,5% *Linolensäure* und *Ölsäure* enthalten sind. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 581—96. 16/6. St. Petersburg. Pharm. Lab. d. Militärmed. Akad.) LUTZ.

E. Bourquelot u. **L. Marchadier**, *Studium der Reaktion durch ein indirekt oxydierendes Enzym (Anaeroxydase).* Während die sogenannten eigentlichen Oxydasen (Aeroxydasen) in der Weise wirken, dafs sie den O der Luft auf gewisse oxydierbare Körper übertragen, können die „indirekten Oxydasen" oder Anaeroxydasen nur in Ggw. von H_2O_2 oder anderer Peroxyde oxydieren. Verss. mit wss. Vanillinlsg. und einer Griesmaceration zeigten, dafs auch die indirekten oxydierenden Enzyme Vanillin in Dehydrovanillin umwandeln, also ebenso wirken wie eine eigentliche Oxydase. Beide Gruppen von Enzymen haben die Eigenschaft gemeinsam, durch A. (bis 50%) nicht wesentlich geschwächt zu werden, wohl aber durch geringe Mengen Blausäure. Der Hitze widerstehen beide besser, als die hydrierenden Enzyme. Es gibt Hydroxydasen, fähig in Berührung mit Luft W. in H_2O_2 umzuwandeln, oder mit gewissen Körpern Peroxyde zu liefern, und ferner eine indirekte Oxydase, welche die letzteren Verbb. unter B. von aktivem O zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1432—34. [6/6.*].) PROSKAUER.

J. E. Abelous, *Über die Existenz einer oxydierend-reduzierend wirkenden Diastase bei den Pflanzen. Bedingungen, unter denen sie wirkt.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 382; C. **1904**. I. 959.) Der Kartoffelsaft enthält eine oxydierend-reduzierend wirkende Diastase, doch mufs man dem Saft eine anorganische sauerstoffhaltige Verb., z. B. $KClO_3$, zusetzen, um die Diastase zur Wirkung zu bringen. Dieser Unterschied in der Wirkung der tierischen Organextrakte und des Kartoffelsaftes beruht auf der Ggw. von Oxydasen von der Art der Lakkase und Tyrosinase im Kartoffelsaft, wodurch die in letzterem enthaltenen, leicht spaltbaren Sauerstoffverbb. vor der reduzierenden Wirkung der erwähnten Diastase geschützt werden. Folgender Vers. beweist die Richtigkeit dieser Hypothese. Man verwendes an Stelle von Kartoffelsaft sehr dünne Kartoffelscheiben, bringt diese in einen Kolben mit 200 ccm ausgekochtem W., macht letzteres mit K_2CO_3 schwach alkal., evakuiert den Kolben möglichst weitgehend und setzt 1 g Salicylaldehyd zu. Nach 24stündiger Einw. bei 40° lassen sich der M. 30 mg Salicylsäure entziehen. — Die Kartoffel vermag also den Salicylaldehyd unter der Bedingung zu oxydieren, dafs die in ihr enthaltenen sog. Oxydasen nicht in Ggw. von Luft auf die sauerstoffhaltigen Verbb. einwirken können, welche durch die oxydierend-reduzierend wirkende Diastase reduziert werden müssen. Diese Bedingung

ist erfüllt, wenn die Pflanzenzellen nicht durch Druck zerstört werden, und wenn bei Luftsabschluſs gearbeitet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1619—20. [20/6.*].) DÜSTERBEHN.

P. Petit, *Einwirkung der Wärme und Acidität auf gelöste Amylase.* (Vgl. S. 48.) Ein wss., 10%ig., bei einer Temperatur von 22° durch zweistündiges, beständiges Rühren bereiteter Malzaufguſs, dessen Acidität durch Zusatz von $^1/_{30}$-n. Natronlauge oder -HCl geändert wird, beginnt bei einer bestimmten Anfangsacidität durch 10 Minuten langes Erhitzen auf sd. Wasserbade zu koagulieren; bei steigender Acidität tritt nur eine Trübung ohne Koagulation ein, und bei noch weiter zunehmender Acidität bleibt die Fl. überhaupt klar. Verwendet man Milchsäure anstatt HCl, so sind bedeutend gröſsere Mengen von S. zur Herbeiführung einer Trübung ohne Koagulation und zum Klarbleiben der Fl. notwendig. Beobachtet man die durch das Erhitzen verursachte Änderung der Acidität, so konstatiert man, wie bei den alkal. Aufgüssen, zunächst eine Steigerung der Acidität; von dem Augenblick, wo die Koagulation eintritt, bleibt die Acidität dagegen konstant. In dem Fall, wo durch das Erhitzen eine Steigerung der Acidität hervorgerufen wird, tritt auch eine Entw. von NH_3 ein. Die Tatsache, daſs die Acidität gewisser Aufgüsse beim Erhitzen zunimmt, und daſs eine NH_3-Entw. stattfindet, scheint darauf hinzuweisen, daſs die Acidität, z. T. wenigstens, durch andere Verbb. als saure Alkali- oder Erdalkaliphosphate hervorgerufen wird. Die diastatische Wirkung der Malzaufgüsse hängt von der Acidität derselben ab und erreicht ihr Maximum bei derjenigen Acidität, welche unter den angegebenen Bedingungen einer beginnenden Koagulation entspricht. Dieses Maximum der Wirkung wird bei einem Malzauszug am häufigsten durch einen Zusatz von Natronlauge erreicht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1716—18. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

Th. Peckolt, *Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens.* (Vgl. C. **1904**. I. 593). Cucurbitaceen. (Forts.) Momordica Charantia L.: Die frischen, im Januar untersuchten Blätter enthielten 85% W., 2,143% Asche, 0,008% kristallinisches Momordicin, 0,17% amorphes Prod., 0,16% fettes Öl, 0,11% elastisches Harz, 0,41% Harz, 0, 135% α-Harzsäure, 1,05% β-Harzsäure. Das alkoh. und Fluidextrakt der frischen Blätter findet medizinische Anwendung.

Cayaponia cabocla Mart.: Die Samenkerne enthielten 0,148% einer kristallinischen, aus weiſsen Schuppen bestehenden, intensiv bitter schmeckenden Substanz, (Cayaponin?), 0,05% einer zweiten kristallinischen Substanz von stark saurem Nachgeschmack, 0,7% amorphen Bitterstoff, 13,66% fettes Öl, D^{21}. 0,9683, von Ricinusölkonsistenz, 1,345% Harz, 3,68% Harzsäure.

Trianosperma Martiana Cogn.: Die frischen Wurzeln enthielten 82% W., 3,4% Asche, gröſsere Mengen eines als Tayúyin bezeichneten Bitterstoffs, 0,115% kristallinisches Trianospermin, 0,008% kristallinisches Trianospermitin; die Wasserdampfdest. lieferte 0,001 07% eines festen, penetrant unangenehm riechenden Stearoptens. Die frischen, im Mittel 0,230 g schweren Früchte enthielten 75,41% W., 1,803% Asche, 1,134% fettes Öl, 1,97% Harzsäure, ferner Spuren von Trianospermin und etwas Bitterstoff.

Trianosperma diversifolia Cogn.: Die grünen, im Mittel 0,400 g schweren Früchte enthielten 80% W., 8% Asche, 0,0324% Trianospermin, 0,085% amorphes Tayúyin, kein Trianospermitin, 0,118% farblose, wachsartige Substanz, 0,235% fettes Öl, 0,294% Harz, 0,74% Harzsäure. Die frischen Blätter enthielten 76,1% W., 8% Asche, 0,006% Trianospermin, 0,09% amorphes Tayúyin, kein Trianospermitin, 0,303% Fett von Gänseschmalzkonsistenz, 0,31% α-Harzsäure, 1,076% β-Harzsäure.

Perianthopodus Espelina Manso: Die getrocknete Wurzel enthielt 9% W., 8,796% Asche, 0,086% kristallinisches Perianthopodin, 0,4897% amorphen Bitterstoff (Espelin), 0,237% α-Harz, 0,063% β-Harz, 0,263% α-Harzsäure, 1,45% β-Harzsäure, 1,123% γ-Harzsäure, 8,822% Stärke, keine Gerbsäure.

Sicyos Martii Cogn.: Die Früchte enthielten 93,636% W., 1,203% fettes Öl, 0,91% Harzsäure, 0,028% Eiweifs, 0,66% Glucose, 0,843% Schleim etc., 2,72% Asche.

Sicyos quinquelobatus Cogn.: Die im Mittel 1,056 g schweren Früchte enthielten 89,39% W., 0,958% fettes Öl, 0,362% Harzsäure, 0,838% Eiweifs, 0,664% Glucose, 3,67% Schleim etc., 1,414 Mn-haltige Asche.

Sicydium monospermum Cogn.: Die trocknen, im Mittel 3,775 g schweren Samenkerne enthielten 29,95% fettes Öl, D^{22}. 0,927.

Feuillea trilobata L.: Die Samenkerne enthielten einen amorphen Bitterstoff (Feuillin), eine kristallinische Substanz, 3,496% Harz, 0,503% α-Harzsäure, 0,845% β-Harzsäure, 7,746% γ-Harzsäure.

Anisosperma passiflora Manso: Die getrockneten Samen enthielten 20,83% eines talgartigen Fettes, D^{22}. 0,902 und 0,457% Anisospermin (Saponin?). (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 308—34. [5/5.] Rio.) DÜSTERBEHN.

Paul Becquerel, *Vollständige Extraktion von Wasser und Gas aus den im Zustand des gehemmten Lebens befindlichen Samen.* Vf. hat die trockne Samenschale und die trocknen Kotyledonen der Erbse auf ihre Durchlässigkeit für trockne und feuchte Luft bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur geprüft und folgendes gefunden. Während die trockne Samenschale für trockne Gase völlig undurchlässig ist, läfst sie von 50° ab Gas passieren. Beim Erkalten erhält die Samenschale ihre Undurchlässigkeit zurück, wenn die Temperatur nicht über 60° gestiegen war, anderenfalls bleibt sie porös. Feuchte Luft durchdringt die Samenschale bereits bei gewöhnlicher, leichter noch bei erhöhter Temperatur. Trockne Kotyledonen lassen trockne und feuchte Luft bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit der gröfsten Leichtigkeit passieren. — Aus diesen Resultaten folgert Vf., dafs man diesen Samen bei 50° durch ein intensives Vakuum, H_2SO_4 oder Ätzbaryt sämtliches W. und Gas entziehen kann. (C. r. d. l'Acad des sciences **138**. 1721—23. [27/6.*].) DÜSTERB.

G. Andrè, *Untersuchung über die Veränderung der Mineralsubstanzen während des Reifeprozesses der Samen.* (Forts. von S. 349.) Vf. berichtet über die Schwankungen, welche die Samen und Samenschoten, bezw. -achsen der weifsen Lupine, der spanischen Bohnen und des Mais während des Reifeprozesses hinsichtlich ihres Gehaltes an Gesamtasche, Kalk, Magnesia, Kali und Phosphorsäure erleiden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1712—14. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

Charlotte Ternetz, *Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch einen torfbewohnenden Pils.* (Vorläufige Mitteilung.) Verfasserin hat aus den Wurzeln verschiedener einheimischer *Ericaceen* einen Pilz isoliert, den sie vorläufig als „*Oxycoccuspils*" bezeichnet. Auf Grund zahlreicher analytischer Belege ergeben sich folgende Tatsachen: 1. Im Torf und in torfhaltigem Boden verschiedener Gegenden ist zum mindesten ein Pilz nachgewiesen worden, der befähigt ist, den atmosphärischen Stickstoff zu assimilieren. 2. Der betreffende Pilz hat ein weitverzweigtes, septiertes Mycel und bildet braune Pykniden, die sehr kleine, hyaline Sporen enthalten. 3. Die N-Assimilation geht bei aerober Lebensweise und ohne Vergärung der Dextrose vor sich. 4. Der N assimilierende Pilz arbeitet weniger energisch, dafür aber viel ökonomischer als *Clostridium Pastorianum*. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **22**. 267—74. 23/6. [18/4.] Basel. Botan. Inst.) VOLLAND.

E. Gley, *Untersuchungen über das Blut der Haie. Toxische Wirkung des Serums von Zitterrochen (Torpedo marmorata).* Das Blut des Zitterrochens enthält eine für verschiedene Warmblüter (Hund, Kaninchen, Meerschweinchen) giftige Substanz. Die Unterss. werden fortgesetzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1547—49. [13/6.*].) PROSKAUER.

Girard-Mangin und **Victor Henri**, *Agglutination der roten Blutkörperchen durch kolloidales Ferrihydrat, Natriumchlorid und verschiedene Sera.* Mit physiologischer NaCl- oder einer isotonischen Zuckerlsg. gewaschene u. in solchen Lsgg. aufgeschwemmte rote Blutkörperchen werden durch kolloidales $Fe_2(OH)_6$ agglutiniert. Angewandt wurde das Blut vom Hunde, Pferde oder Kaninchen. Die bei der Agglutination unter verschiedenen Bedingungen auftretenden Erscheinungen sind von den Vff. in 18 Sätzen zusammengefafst. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1461—63. [6/6.*].) PROSKAUER.

Leo Langstein, *Die Kohlehydrate des Serumglobulins.* In Fortsetzung seiner früheren Unterss. über diesen Gegenstand (vgl. Monatshefte f. Chemie **24**. 445; C. **1903**. II. 588) hat Vf. festgestellt, dafs sich aus Serumglobulin sowohl durch Spaltung mit W. nach K. A. H. MÖRNER wie durch Zerlegung mit Ätz- und Erdalkalien ein *stickstoffhaltiges Polysaccharid* gewinnen läfst. Dieses ist dem Albamin von S. FRÄNKEL ähnlich, liefert wie dieses bei der Hydrolyse mit HCl Glucosamin, gibt aber nicht die Dimethylaminobenzaldehydprobe von P. EHRLICH, so dafs man auf eine andere Art der Bindung der Glucosaminkomponente als in den Mucoiden und Mucinen schliefsen mufs. — An der Hand verschiedener Literaturangaben erörtert Vf. schliefslich die Frage nach der Bindung der von ihm aus Globulin abgespaltenen *Glucose;* vermutlich stellt der Traubenzucker im Gegensatz zur Glucosaminkomponente keinen integrierenden Bestandteil des Eiweifsmoleküls dar, sondern nach Art des Kristallw. gebundenen Blutzucker. (Monatshefte f. Chemie **25**. 453—63. 30/6. [3/3.] Basel. Lab. d. Medizin. Klinik.) NEUBERG.

Georg Landsberg, *Über den Alkoholgehalt tierischer Organe.* Vf. hat durch Dest. fast aller tierischen Organe (1 Tl. frisches Organ mit der 2—3-fachen Menge W.) stets A. durch Chromsäureoxydation zu Acetaldehyd etc. nachweisen können. Als Quelle desselben betrachtet er die Zers. von Kohlehydraten im Magendarmkanal durch Bakterien und Hefepilze. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 505—23. 26/5. [19/4.] Berlin. Chem. Lab. d. Patholog. Inst.) NEUBERG.

Emil Zdarek, *Untersuchungen der Eier von Acanthis vulgaris, Risso.* Das aus der Adria stammende Material bestand zur Hälfte aus Fett; es enthielt 2,071 g wasserl. und 0,446 g wasserunl. Asche. Die entfettete Substanz wurde mit W. u. dünner NaCl-Lsg. ausgezogen; aus dem Filtrat schlug Essigsäure in geringer Menge einen P-haltigen Eiweifskörper nieder, der kein Protamin war. Die Zus. war im Mittel: C = 49,57; H = 7,12; N = 14,37; S = 0,57; P = 1,42. Durch CO_2 wird im Filtrat der Essigsäurefällung ein Eiweifskörper gefällt, der alle Eiweifsrkk. gab; bei der Hydrolyse wurden *Arginin* und *Lysin* erhalten. Im Filtrat erzeugt A. die Ausfällung eines Eiweifskörpers, der die Zus. C = 44,03, H = 6,70, N = 16,29, S = 1,03, P = 2,74 besitzt; auch hier ergab die Hydrolyse Arginin und Lysin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 524—29. 26/5. [20/4.] Wien. Univ.-Lab. f. angew. medizin. Chemie.) NEUBERG.

H. Labbé und **Morchoisne**, *Über die Bildung und Ausscheidung von Harnstoff bei der menschlichen Ernährung.* Vff. untersuchten den Einfluſs der Art und

Menge des mit der Nahrung eingeführten N auf B. und Ausscheidung von Harnstoff. Zu diesem Zwecke wurden die Harnstoffmengen im Urin bei Individuen bestimmt, denen einerseits Fleisch-, andererseits pflanzliche und drittens gemischte Nahrung gegeben wurde. Dabei stellte sich heraus, dafs die Umsetzung der pflanzlichen N-Substanzen im menschlichen Organismus eine geringere Menge von Harnstoff lieferte, als die N-Substanzen tierischen Ursprunges. — Hinsichtlich des Einflusses der Quantität der N-Nahrung haben Vff. schon früher (vergl. S. 354) bei Gelegenheit ihrer Verss. über das Albuminbedürfnis des Menschen Angaben gemacht, die hier ausführlicher veröffentlicht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1636—39. [20/6.*].) PROSKAUER.

Angelo Mosso, *Bei der barometrischen Depression nimmt die Empfindlichkeit für Kohlensäureanhydrid ab. Tierversuche.* Im Anschlufs an seine Unterss. an Personen (vergl. S. 354) hat Vf. Verss. mit Kaninchen und Affen angestellt. Dieselben ergaben in gleicher Weise, dafs in verd. Luft die erregende Wirkung der CO_2 weniger intensiv ist, und dafs gleichzeitig in geringem Grade eine gewisse Paralyse der nervösen, die Respiration regulierende Centren eintritt. Jedenfalls widersprechen diese Verss. der Theorie von HERMANN (PFLÜGERs Arch. **3**. 7), nach der die Intensität der Wirkung der CO_2 mit der Abnahme des O im Blute zunimmt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 591—97. 4/6. [1/5.*].) ROTH-Breslau.

J. Tissot, *Das Atmen in einer Luft, dessen Sauerstoffgehalt beträchtlich erniedrigt ist, wird von keiner Art intraorganer Verbrennung, gemessen an dem respiratorischen Gasaustausch, begleitet.* Vf. zeigt, dafs die Lungenventilation nur in dem Augenblick eine Vergröfserung erfährt, in dem das Verhältnis des O in der eingeatmeten Luft unter 11% liegt (Höhe von 5000 m). Die intraorgane Verbrennung, an der Menge des absorbierten Sauerstoffs gemessen, wird nicht beeinflufst durch beträchtliche Veränderungen in dem Verhältnis des O der eingeatmeten Luft. Die Quantität des absorbierten O ist nur unbedeutenden Schwankungen unterworfen, die auf Vermehrung der Lungenventilation beruhen, sobald das Verhältnis des O der eingeatmeten Luft unter 9,5% (entsprechend einer Höhe von 6500 m) gefallen ist. Die Menge der ausgeatmeten CO_2 bleibt merkbar unveränderlich, solange der O der eingeatmeten Luft nicht unter 11% fällt; unter diesem Werte erfährt diese CO_2 eine merkliche, durch das Anwachsen der Lungenventilation bewirkte Vermehrung. Der respiratorische Quotient beginnt mit dem Sinken des O unter 11% in der Atmungsluft anzusteigen; es steht dies ebenfalls mit der Lungenventilation im Zusammenhang, deren Wirkung sich ungleichmäfsig auf die Menge der ausgeatmeten CO_2 und des absorbierten O geltend macht, und zwar ist sie für den absorbierten O unbeträchtlich, aber für die ausgeatmete CO_2 sehr beträchtlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1454—56. [6/3.*].) PROSKAUER.

J. Tissot, *Die intraorgane Verbrennung ist unabhängig von der im arteriellen Blute enthaltenen Sauerstoffmenge; das Atmen in einer stark sauerstoffverdünnten Luft ruft eine bedeutende Erniedrigung des O-Ansatzes im arteriellen Blut hervor, aber modifiziert nicht die Gröfse des respiratorischen Austausches.* Die Verss. ergaben, 1. dafs eine beträchtliche Verminderung der Tension des O in der Atmungsluft eine starke Verminderung des O-Ansatzes im arteriellen Blute zur Folge hatte, auch dann, wenn diese Tensionsabnahme eine merkliche Lungenventilation hervorrief. — 2. Die Verminderung im O-Ansatz, bewirkt durch obige Tensionsabnahme, modifiziert nicht die Intensität des respiratorischen Austausches. — 3. Die intraorgane Verbrennung, gemessen an dem respiratorischen Austausch, erwies sich un-

abhängig von der im arteriellen Blut enthaltenen O-Menge. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1545—47. [13/6.*].) PROSKAUER.

Ch. Porcher, *Injektionen von Phloridzin bei der Milchkuh.* Die widersprechenden Angaben über die Wirkungen von Phloridzininjektionen auf die Zuckervermehrung in der Milch (CORNEVIN, C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 263; CREMER, Z. f. Biolog. **37**. 59; C. **99**. I. 54) haben Vf. zu Unterss. über die Fragen veranlafst, 1. bezüglich der Natur des Harnzuckers bei der Phloridzinkuh und 2. der Veränderungen des Blutzuckers in der gleichen Zeit. Es zeigte sich, dafs die von der Milchkuh in der Phloridzinperiode ausgeschiedene Zuckerart die gleiche war, wie bei jedem anderen Phloridzintiere. Nach der Injektion enthielt die Milch mehr Laktose als vorher, was mit den von CORNEVIN gemachten Angaben völlig übereinstimmt. Die Vermehrung ist aber nur dann sehr merklich, wenn die Phloridzininjektionen stark sind oder oft wiederholt werden. Die Einwirkung des Phloridzins auf die Milchsekretion ist eine sehr indirekte, sie ist die unmittelbare Folge einer Nierenstörung, welche eine Hypoglykämie und Diurese hervorruft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1457—59. [6/6.*].) PROSKAUER.

C. Phisalix, *Untersuchungen über die Ursachen der natürlichen Immunität der Vipern und der Nattern.* Die natürliche Immunität beruht auf der Ggw. eines freien Antitoxins im Blute, welches das in die Zirkulation eindringende Gift neutralisiert. Man kann das Antitoxin von dem Gifte entweder mittels vorsichtigen Erhitzens des Serums auf 80° oder mittels Filtrierens durch CHAMBERLAND-Kerzen trennen. (C. r. d. l'Acad. **138**. 1459—61. [6/6.*].) PROSKAUER.

Ch. Bouchard, **P. Curie** und **V. Balthazard**, *Physiologische Wirkungen der Radiumstrahlen.* Vff. schildern die Wirkung von Radiumstrahlen auf Mäuse und Meerschweinchen; bei den Verss., die die Einw. der Atmosphäre und von Ozon ausschlossen, gingen unter bestimmten Bedingungen die Versuchstiere zu Grunde. Sie erhielten unter dem Einflusse der Radiumstrahlen radioaktive Gewebe, so dafs sie auf lichtempfindliche Platten einwirkten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1384—87. [6/6.*].) PROSKAUER.

C. J. Salomonsen und **G. Dreyer**, *Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen des Radiums.* Vff. untersuchten die Einww. der Radiumstrahlen auf eine Nussulaart und auf Cysten bildende Amöben. Beide Organismen werden geschädigt, bezw. getötet. Trypanosoma Brucei wurde schon nach 2—3 Stunden langer Einw. vernichtet. — Das Radium besitzt eine schwach hämolytische Kraft, und zwar bei Blut verschiedener Tierarten in verschiedenem Grade. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1543—45. [13/6.*].) PROSKAUER.

R. Krzitan und **W. Plahl**, *Über eine Vergiftung nach dem Genusse eines arsenikhaltigen Brotes.* Nach Genufs eines Brotes waren 26 Personen erkrankt. Noch bevor die chemische Unters. ein positives Ergebnis lieferte, verriet die biologische Tätigkeit spontan auftretender Pilze die Ggw. von Arsen durch Entw. eines starken Knoblauchgeruches. Festgellt wurden Mucor racemosus Fres., Penicillium glaucum u. Aspergillus glaucus, dagegen fehlte Penicillium brevicaule. Die Unters. hat ergeben, dafs das zur Herst. des Brotes verwendete Mehl und Salz arsenfrei waren. Durch Unachtamkeit war Arsenik, das zur Vertilgung von Ungeziefer bestimmt war, auf die zur Verpackung des Mehles verwendeten Säcke ausgeschüttet worden. Der Bäcker hatte die Säcke dann zur Gewinnung des noch in ihnen enthaltenen Mehles ausklopfen lassen und das so erhaltene Mehl mit dem Backmehl

vereinigt. (Österr. Chem. Ztg. 7. 269—71. 15/6. Prag. K. k. Unters. Anstalt für Lebensmittel an der deutschen Univ.) Woy.

Gärungschemie und Bakteriologie.

P. **Mazé**, *Über die Zymase und die alkoholische Gärung.* Vf. teilt einige neue Anschauungen über die Gärung mit und äufsert sich im Anschlufs daran über den Mechanismus der Einw. der Zymase auf das Zuckermolekül. Die Zymase ist eine aerobe Diastase, und ihre Wirkung auf den Zucker mufs als eine Verdauungserscheinung aufgefafst werden. Die alkoh. Gärung bei Abwesenheit von O, welche sich als eine vereinzelte und anormale Erscheinung darstellt, ist als die Fortsetzung einer diastatischen Wirkung zu betrachten, deren Ursprung im n. Leben liegt. Die pflanzlichen und tierischen Zellen sind jedoch häufig sehr arm an Zymase, weil diese Diastase im Alter, wahrscheinlich infolge von Oxydationserscheinungen, zerstört wird. Sicherlich ist die Zymase in den in Berührung mit der Luft oder bei Abwesenheit von O lebenden Zellen sehr verbreitet. Vorzugsweise häuft sich die Zymase aber bei Abwesenheit von O an, wofür die Hefe ein vorzügliches Beispiel ist. Bei der Hefe befinden sich die Wirkungen der beiden Diastasen, aus denen nach Ansicht des Vf. die Zymase besteht, d. h. derjenigen, welche den Zucker in Milchsäure umwandelt, und derjenigen, welche die Milchsäure in A. und CO_2 spaltet, im Gleichgewicht, so dafs niemals freie Milchsäure erscheint. Läfst man aber den nach dem Verf. von Buchner dargestellten Hefesaft auf Zucker einwirken, so wird man eine unregelmäfsige B. von Milchsäure konstatieren. Diese Schlufsfolgerung wird durch die neueren Beobachtungen von Buchner u. Meisenheimer bestätigt; diese Autoren nehmen ebenfalls an, dafs die Milchsäure ein Zwischenprod. zwischen den vergärbaren Hexosen u. dem A. sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1514—17. [13/6.*].) Düsterbehn.

F. **Garrigou**, *Das Schwefelcalcium gegen die Flachsseide und andere dem Ackerbau schädliche Parasiten.* Vf. hat das Schwefelcalcium als vorzügliches Mittel zur Vertilgung der mkr. schwarzen Insekten bei Faba vulgaris, Pisum sativum und Phaseolus vulgaris, ferner der Flachsseide bei Medicago sativa und der Blattläuse bei den Rosen erkannt. Eine Vorbedingung zur Erzielung der vollen Wirkung ist die, dafs feuchtes Wetter herrscht, oder dafs man vor dem Aufblasen das Pulver leicht anfeuchtet, damit sich der H_2S, welcher in erster Linie als Parasitengift wirkt, entwickeln kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1549—50. [13/6.*].) Düsterbehn.

Th. Bokorny, *Einiges über die Wirkung der Vanadinsäure auf Mikroorganismen. Geringe antiseptische Kraft derselben.* Vf. benutzte zu seinen Vers. eine 0,26%ige Lsg. der gelben Modifikation der Vanadinsäure. Es ergab sich im grofsen und ganzen für die Vanadinsäure keine irgendwie bemerkenswerte Lebensfeindlichkeit. Sie wirkt wohl lediglich als freie S., und zwar als schwache S., etwa wie eine schwache P_2O_5-Lsg. (Chem.-Ztg. **28**. 596—97. 22/6.) Woy.

G. **Van Iterson jun.**, *Anhäufungsversuche mit denitrifizierenden Bakterien.* Das Hauptprinzip der Anhäufungsverss. lag darin, den Luftsauerstoff ganz oder teilweise auszuschliefsen; es gelang so, durch Kultur in Lsgg. von organischen Salzen und Nitrat, viele denitrifizierende Bakterien allein durch wiederholte Überimpfung in mehr oder weniger vollkommene Reinkulturen zu bringen. Die Verss. ergaben immer ein konstantes Resultat und lieferten Bac. Stutzeri Neumann u. Lehmann, Bac. denitrofluorescens n. sp. u. vulpinus n. sp. Bac. denitrofluorescens ist das erste

Beispiel einer denitrifizierenden, nicht verschmelzenden Fluoreszenz. B. Stutzeri u. vulpinus verhalten sich gegenüber dem freien O wie aerobe Spirillen, B. denitrofluorescens wie ein gewöhnliches aerobes Bakterium. Bac. vulpinus ist ein chromophores Pigmentbakterium, bei dem das Pigment allein durch Wachstum im Licht entsteht. Ebenso wie in Ackererde und Mist, wie schon von anderer Seite gefunden wurde, hat auch Vf. die allgemeine Verbreitung dieser Bakterien im Kanalw. und in der Jauche festgestellt. Die denitrifizierenden Bakterien können selbst mit den geringsten Mengen vieler organischer Substst. bestimmte Quantitäten Nitrat unter B. von freiem N zum Verschwinden bringen. In derselben Bodenart, in der Nitrifikation statthaben kann bei Luftzutritt, läfst sich auch Denitrifikation bei Luftabschluſs herbeiführen.

Die vereinigte Wirkung von Nitrifikation und Denitrifikation spielt eine bedeutende Rolle bei der Selbstreinigung des Bodens und der natürlichen WW., sowie bei der biologischen Reinigung von Abw. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 106—15. Bakteriol. Inst. polytechn. Schule Delft.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Riche, *Über den Gebrauch von Aluminiumblättern zum Einwickeln von Nahrungsmitteln.* Durch ein besonderes Verf. ist es gelungen, Blätter aus Al von Papierweiche herzustellen. Sie sollen als Ersatz der Zinnfolie zum Einwickeln von Schokolade, Bonbons etc. dienen. Nach den Unterss. von BALLAND wirken Luft, W., Wein, Bier, Cider, Kaffee, Milch, Öle und Fette auf Al weniger ein, als wie auf Pb, Zn und Sn. Auch durch verd. Milchsäure u. Essigsäure wird Al weniger angegriffen, als Sn und Ni. Zu befürchten bliebe die Einwirkung einer NaCl-Lg. Für den in Aussicht genommenen Gebrauchszweck ist aber eine derartige Einwirkung wohl ausgeschlossen, so daſs vom hygienischen Standpunkte aus die Benutzung von Al-Folie unbedenklich ist. (Rev. intern. falsific. **17**. 45—46. März und April. Gutachten für den Gesundheitsrat des Seine-Departements.) WOY.

E. Winterstein, *Über einige Bestandteile des Emmenthaler Käses.* II. Mitteilung. Vf. hat seine Verss. über die Zus. des Käses (Ztschr. f. physiol. Ch. **36**. 28; C. **1902**. II. 950) an entrindetem Presslerkäse fortgesetzt. Das in gröbere Stücke zerschnittene Material wurde auf Pergamentpapier getrocknet, dann mit einer Reibe zerkleinert und längere Zeit bei 18° gehalten. Durch Extraktion mit Ä. und PAe. wurden Fett, Lecithin, Cholesterin ausgezogen, mit verdünnter HCl auch *Cholin*, vermutlich dem Lecithin entstammend. Der Rückstand der Ä.-, bezw. PAe.-Extraktion bildet ein weiſses Pulver; ein Teil desselben löst sich bei Digestion mit der 4—5-fachen Menge W. bei 30°. Ungelöst beibt das *Caseoglutin*.

Caseoglutin ist l. in A., es enthält 15,52%, davon 20,6% Diamino-N u. 11,9% Amid-N; die Hydrolyse liefert 1,26% Arginin, 2,30% Histidin und 2,90% Lysin.

Die Lg. enthält einen bei essigsaurer Rk. in der Siedehitze koagulierenden Eiweiſskörper in Mengen von 0,2—0,4%; letzterer, das *Tyroalbumin*, enthält 15,5% N. — Durch Fällung mit Bleiessig wurde eine weitere Trennung des in W. l. Teiles erreicht. Durch Zers. des Bleind. mit H_2S resultierte eine Lg., aus der *Bernsteinsäure* u. *Citronensäure* isoliert wurden. Durch Phosphorwolframsäure wurden aus dieser Lg. zwei durch A. trennbare Peptone erhalten. — Das in A. unl. *α-Pepton* gibt die bekannten Eiweiſsrkk. bis auf die Proben von MILLON und HOPKINS, es enthält 15,05% N, davon 6,55% als Amid- + Basen-N. Die Hydrolyse ergab neben Spuren Aginin und Hystidin 28,8% Lysin. — Das *β-Pepton* ist in Alkohol

., gibt starke MILLONsche Rk., gleich SIEGFRIEDs Glutokyrin bildet es ein kristall. Phosphorwolframat.

Durch Phosphorwolframsäure entsteht im Filtrat der Bleiessigfällung nach Entfernung des Bleies eine Fällung der Basen, von denen nach bekannten Verf. Lysin, Histidin, Tetramethylendiamin und Pentamethylendiamin isoliert wurden, auch eine die Murexidrk. gebende Verb. ist zugegen. Im Filtrat der Phosphorwolframsäurefällung finden sich *Monoaminosäuren*, von denen nach Entfernung der überschüssigen Phosphorwolframsäure nach der Estermethode Glokokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Pyrrolidincarbonsäure, Asparaginsäure u. Glutaminsäure isoliert wurden, auch Tryptophan war zugegen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 485 bis 504. 26/5. [11/4.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechnikums.) NEUBERG.

I. von Rószényi, *Über Kalkeier.* Bei Eiern, die 11 und 35 Monate in Kalkmilch gelegen hatten, zeigte sich eine erhebliche Zunahme des Kalkgehaltes in der Asche des Eiweifses. Während ein frisches Ei 1,83% CaO in der Eiweifsasche hatte, war der CaO-Gehalt nach 11 Monaten 12,2, nach 35 Monaten 15,2%. Ein gekalktes Marktei hatte 8,25% CaO. Vf. glaubt, dafs die Best. des CaO-Gehaltes des Eiweifses in Streitfällen zur Erkennung gekalkter Eier gut brauchbar sein wird. (Chem.-Ztg. **28**. 620—21. 29/6. Budapest. Chem. u. Lebensmittel-Unters.-Amt.) WOY.

Schüle, *Über Sterilisol.* Unter Bezugnahme auf die Mitteilung von MALLMANN (S. 143) erklärt Vf., dafs das von ihm untersuchte Sterilisol ein weifses, NaCl-haltiges, von Formaldehyd u. SO_2-freies Pulver war. Auf eine diesbezügliche Anfrage des Herstellers hat Vf. einen Zusatz von Sterilisol zu Wein als mit dem Weingesetz nicht vereinbar bezeichnet. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 209—10. 15/6.) WOY.

Jos. Hanuš, *Beitrag zur Kenntnis verschiedener Arten von Zimt.* Mit Hilfe seiner Methode (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **6**. 817; C. **1903**. II. 1091) hat Vf. in verschiedenen Zimtsorten den Aldehydgehalt bestimmt, nachdem er sich überzeugt hatte, dafs einerseits der im Zimt enthaltene Aldehyd sich vollständig mit Wasserdämpfen übertreiben läfst, Aldehyd in glykosidischer Bindung nicht vorhanden ist u. das erhaltene Azon der Theorie entsprechend zusammengesetzt ist. Je 4 Proben Ceylonzimt hatten 1,74—2,19%, im Mittel 1,89% Aldehyd, Cassiazimt 2,08—3,81%, im Mittel 2,71%, Blüte des Cassiazimts 3,70—6,00%, im Mittel 4,57%. 2 Proben Zimtabfälle (Chips) hatten 1,23 und 1,42% Aldehyd. Die Rinde des Ostindischen Zimts, Cinnamomum Tamata, hatte 1,80% Aldehyd, der wilde Ceyloncanehl von Colombo in der Zweigrinde 0,12%, in der Stammrinde 1,31% Aldehyd. Die Rinde des Nelkenzimts, Cassia caryophyllata, 1,51%. Frei von Aldehyd waren der weifse Zimt, Canella alba, Massoyzimt aus Java, Cinnamomum Kianis Nees, nur Spuren enthielt C. ceylanicum, so dafs also nicht alle Cinnamomumarten Aldehyd enthalten. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 669—72. 1/6. Prag. Böhm. techn. Hochschule.) WOY.

Medizinische Chemie.

G. Patein u. Ch. Michel, *Beitrag zur Kenntnis der sog. Bence-Jones-Albumosurie.* Die sogen. BENCE-JONES-Albumose gehört nicht zu den eigentlichen Albumosen, sondern zu den Albuminen. Die von den Vff. studierte verhielt sich wie ein Globulin; sie ist möglicherweise Serin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1363—65. [30/5.*].) PROSKAUER.

H. Bierry u. André Mayer, *Über die Wirkung des mittels intraperitonealer In-*

jektionen von Nukleoproteïden der Leber hepatotoxisch gemachten Blutes. Vff. schildern die Schädigungen, welche ein derartiges Blut hervorruft, und welche bei schwachen Dosen in einer Leberdegeneration u. in einer der alimentären Glucosurie analogen Erscheinung bestehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1639—40. [20/6.*].)
PROSKAUER.

Waldvogel, *Autolyse und fettige Degeneration.* Um Aufschlüsse über die bei der fettigen Degeneration stattfindenden Umwandlung von Eiweifs in ätherl. „Fett" zu erhalten, hat Vf. auf die von ihm als Zwischenprodd. angesehenen Verbb. Protagon, Jecorin und Lecithin gefahndet. Zunächst wurde an den Lebern mit P vergifteter Tiere konstatiert, dafs Protagon und Jecorin vermehrt sind, während Lecithin abnimmt. Bei der aseptischen Autolyse konstatierte Vf. vom 19. Tage an erhebliche Neubildung von Jecorin, das später wieder allmählich zersetzt wird. In n. Lebern findet sich 0,04—0,09% Jecorin, in autolysierten bis 10%. Auch Fettsäuren, Neutralfett, Cholesterin sollen nach Vfs. Angaben bei der Autolyse vermehrt werden. Vf. glaubt nun, auch an fettig degenerierten Organen eine Zunahme der entsprechenden Substanzen beobachtet zu haben und die autolytischen Vorgänge mit der Degeneration in Parallele setzen zu können. (Vgl. die vielfach abweichenden Angaben von A. ORGLER, S. 144.) (VIRCHOWs Arch. **177**. 1—28. 1/7. Göttigen. Mediz. Univ.-Klinik.)
NEUBERG.

Charles E. Simon u. **D. G. Campbell**, *Fütterungsversuche mit Cholalsäure bei Cystinurie.* Nachdem jüngst v. BERGMANN gezeigt hat, dafs bei gleichzeitiger Zufuhr von Cystin und Cholalsäure die Menge der schwefelhaltigen Gallenbestandteile beim Hunde zunimmt, haben die Vff. versucht, beim Menschen bestehende Cystinausscheidung durch Cholalsäuredarreichung zu beeinflussen. Durch Best. der verschiedenen Schwefelformen des Harns ergab sich, dafs Verabfolgung von Gallensäure weder die Prodd. des Cystins, noch der neutralen Schwefelverb. ändert. Die Vff. sind der Meinung, dafs bei Cystinuriker die Taurocholsäuresynthese durch Zusammentritt von Cystin + Cholalsäure u. nachfolgender Oxydation nicht statt hat. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 401—5. Baltimore. Md. Klin. Lab. d. Vfs.)
NEUBERG.

Franz Erben, *Über ein proteolytisches Ferment im Blute bei Leukämie.* (*Bemerkungen zur Abhandlung von O. Schumm;* Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **4**. 442; C. **1903**. II. 1464.) Vf. weist darauf hin, dafs er schon früher (Z. f. klin. Med. **40**. 282 [1902]) als SCHUMM die Ggw. eines proteolytischen Enzyms nachgewiesen hat. Aus Plasma + Leukocyten stellte Vf. eine Alkoholfällung dar, deren Glycerinextrakt sowohl tryptische wie peptische Wirkung auf Fibrin entfaltete; vermutlich waren die neutrophilen Zellen die Fermentträger. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 461—62. Prag. Medizin. Klinik d. Dtsch. Univ.)
NEUBERG.

Mineralogische und geologische Chemie.

S. di Franco, *Der Gmelinit von Aci Castello.* Die Arbeit enthält nur kristallographische Daten des aufgefundenen *Gmelinits.* (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 640—42. 4/6.)
ROTH-Breslau.

Z. Toborffy, *Der Kupferkies von Pulacayo.* Die kristallographische Unters. ergab unter anderem, dafs der Kupferkies mit aufsitzenden Pyrargyriten so verwachsen war, dafs je eine ihrer Symmetrieebenen zusammenfiel, u. die Hauptachsen der hexagonalen Prismen einer Polkante der Form e{101} parallel waren. (Z. f. Kristall. **39**. 366—73.)
ETZOLD.

R. W. Richards, *Neue Ausbildungsform des Chalcopyrits.* Ein 4 cm langer Kristall aus einem Quarzgang bei Somerville (Massachusetts) wird nur vom Prisma (110) u. der Pyramide (101) begrenzt. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **17**. 425—26.) ETZOLD.

D. B. Sterrett, *Der Turmalin der San Diego County (Kalifornien).* Die herrlichen Kristalle stammen aus einem Pegmatitgang bei DAMARONs Ranch, 4 Meilen nordwestlich von Mesa Grande. Die Produktion von 1903 hatte einen Edelsteinwert von etwa 200 000 Mark. Die kristallographische Unters. ergab nichts besonderes, wundervoll aber ist der Farbenwechsel. Ein Kristall war unten schön grün, darüber bläulichgrün, weiterhin rosenrot, dann seegrün, welche Farbe in rauchbraun und braungrün überging, obenauf saſs schlieſslich eine fleischfarbene, im reflektierten Licht scharlachrot erscheinende Kappe. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **17**. 459—64.) ETZOLD.

J. H. van't Hoff, *Kaliumpentacalciumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverbindung.* Gemeinschaftlich mit **Geiger** hat Vf. eine Verb. $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$, in folgender Weise hergestellt: Präzipitierter Gips (20 g) bei 100° 1—2 Tage mit 5%ig. K_2SO_4-Lsg. (160 g) behandelt; der Nd. abgesaugt u. rasch mit W., dann 50%ig. A. und reinem A. gewaschen. Die Kristalle haben ähnliche Form wie die des Gipses, jedoch mit spitzeren Endwinkeln. Das Salz ist von allen bisher beschriebenen K-Ca-Sulfaten ganz verschieden; seine Bildungsverhältnisse bei 83° wurden näher untersucht. Syngenit [$CaK_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$] verwandelt sich in einer Lsg., 1000 H_2O, 5,6 K_2SO_4, glatt in das neue Salz, bei welcher Darstellungsweise eine Verunreinigung durch Gips ganz ausgeschlossen ist.

Das gemeinsam mit **Lichtenstein** dargestellte *Kaliummagnesiumborat*, $2K_2O \cdot 2MgO \cdot 11B_2O_3 \cdot 20H_2O$, wird am leichtesten erhalten, wenn man amorphen Pinnoit, $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$ (entstanden durch teilweise Entwässerung des Oktahydrats, $MgB_2O_4 \cdot 8H_2O$ bei 100°), mit der 10fachen Menge einer kalt gesättigten Lsg. von KCl u. Borsäure bei 40° zusammenbringt und mit dem Doppelborat impft. Als Merkmal der Umwandlung dient die (mikroskopisch beobachtete) B. von gut ausgebildeten Rhomben und die Löslichkeit in w. W., die erst vollständig ist, wenn aller Pinnoit sich umgewandelt hat. Die neue Verb. steht in entfernter Beziehung zu dem Kaliborit, $K_2O \cdot 4MgO \cdot 11B_2O_3 \cdot 18H_2O$. — Beide dargestellten Salze sind bisher noch nicht in natürlichen Lagerstätten vorgefunden worden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 935—37. 9/6. [2/6.*].) MITTASCH.

Guédras, *Über das Bariumsulfat der Lozère.* Die schönsten Barytkristalle, welche man in der Lozère findet, befinden sich in den „Rochettes Inférieures" nahe bei Altier, Bezirk Mende. Der Baryt ist hier sehr reich an Kupfer (bis zu 10%) und enthält eine gröſsere Menge Zinn. Die Gemeinde von Villefort besitzt ein Lager von bleiglanzhaltigem Baryt, welcher Kammform zeigt. In der SO-Richtung ist dieser Baryt weniger reich an Bleiglanz und besitzt dort ein glasartiges, perlmutterähnliches Aussehen. Das Gestein besteht aus Schiefer mit Einsprengungen von Malachit an der Grenze des Barytlagers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1440. [6/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. H. van't Hoff und **G. L. Voerman**, *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen. Die Identität von Mamanit u. Polyhalit.* Die Darst. des Mamanits, den GOEBEL 1866 mit der Formel $Ca_2K_2Mg_2(SO_4)_6 \cdot 3H_2O$ als neben Steinsalz u. Karnallit bei Maman in Persien auftretend beschrieb, gelang auf keine Weise. Eine mit besonderer Sorgfalt durchgeführte Analyse des Originalmaterials ergab schlieſslich 14,1 Ca, 13,1 K, 4,2 Mg, 61,6 SO_4, 6,4 H_2O, wodurch

die Identität mit Polyhalit erwiesen ist. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 984—86.) ETZOLD.

Ch. Baskerville und **G. F. Kunz**, *Kunzit und seine Eigentümlichkeiten.* Bei ihren Unterss. über das Verhalten verschiedener Mineralien und Edelsteine der Radioaktivität gegenüber konstatierten die Vff. folgendes: Ein 10 Minuten den Röntgenstrahlen ausgesetzter u. dann 5 Minuten auf eine sensitive Platte gelegter Kunzitkristall bildete sich klar und deutlich ab, von den Seiten u. dem Ende des Kristalls aber strahlten dunkle Linien fiederartig aus, gleich als ob sich die dem Auge unbemerkbaren Kraftlinien mit photographiert hätten. 600 g Kunzit wurden ferner den Strahlen von 0,127 g in einem Glas befindlichen Radiumbromids ausgesetzt (radioaktive Kraft 300 000 gegenüber Uran als 1). Nach wenigen Minuten begann der Kunzit allmählich immer stärker zu phosphorezieren und glühte noch kurze Zeit fort, wenn das Radiumbromid entfernt wurde. Beide angeführte Erscheinungen wurden bei keiner anderen Spodumenvarietät, selbst nicht beim Hiddenit, wahrgenommen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **18**. 25—28.) ETZOLD.

R. O. E. Davis, *Kunzitanalyse.* Cr, Va, Ti, Fe, Sr, Ba, Th, Zr, P, sowie Spektren der Cer- und Yttriumgruppe wurden nicht gefunden.

SiO_2	Al_2O_3	NiO	MnO	ZnO	CaO	K_2O	Na_2O	Li_2O	Glühverl.	Summe
64,05	27,30	0,06	0,11	0,44	0,80	0,06	0,30	6,88	0,15	100,15.

(Am. J. Science, SILLIMAN [4] **18**. 29.) ETZOLD.

E. H. Kraus, *Cölestin von Syrakus, N.-Y.* In einem Kalkstein waren $^1/_2$ bis einen Zoll grofse Cölestinkristalle eingesprengt (D. 3,958). Von zellen- u. wurmspurenähnlichen Hohlräumen wird es wahrscheinlich gemacht, dafs sie durch Auslaugung von Cölestin durch chloridhaltige WW. entstanden sind. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **18**. 30—39.) ETZOLD.

B. Mauritz, *Neuere Beiträge zur Kenntnis des Pyrits von Porkura.* An den durch HCl aus gangförmig auftretendem Calcit herausgelösten schönen Kristallen werden 36 Formen (darunter 15 für den Pyrit neue) gezählt. (Z. f. Kristall. **39**. 357—65.) ETZOLD.

A. L. Hall, *Über einige neue Diamantlagerstätten Transvaals.* Die seit $1^1/_2$ Jahren bekannten Lagerstätten im Prätoriadistrikt haben im Etatjahr 1902/1903 Diamanten im Werte von rund einer Million Mark geliefert. Es sind teils Seifen, teils Durchbruchsröhren, welche Quarzite u. denselben zwischengelagerte Eruptivgesteine („Diabas" u. „Felsit") durchbrechen. Die Ausfüllung der Röhren (Pipes) ähnelt sehr derjenigen der Kimberleygruben. (Zeitschrift für praktische Geologie **12**. 193—99.) ETZOLD.

J. Kuntz, *Kupfererzvorkommen in Südwestafrika.* In Kleinnamaqualand wird das Urgebirge (Granitgneifs) von einem ostnordöstlichen und einem südöstlichen Bruchsystem durchzogen. Auf ersterem ist lokal ein Dioritgestein (Plagioklas, Hornblende, sowie Augit u. Glimmer) emporgedrungen, das als Erzträger fungiert. Die Erzanreicherung, die im allgemeinen auf Kosten der Hornblende erfolgt, hat namentlich an den Kreuzungsstellen der beiden Kluftsysteme stattgefunden. Haupterze sind Buntkupfer und Kupferkies. (Zeitschrift für praktische Geologie **12**. 199 bis 202.) ETZOLD.

R. Lotti, *Kieselgur und Farberden in dem trachytischen Gebiet vom Monte Amiata.* Die Diatomeengattungen, welche hauptsächlich das Kieselmehl (farina fossile) zusammensetzen, werden aufgezählt u. die Verbandsverhältnisse des Kieselgurs mit den Sienna und Umbra liefernden Ockern geschildert. Das Kieselmehl besteht aus 85,24 SiO_2, 2,91 Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO etc., 8 H_2O (bei 105°), 3,85 Glühverlust. Da der unterlagernde Trachyt quartär ist, und Pfeilspitzen in dem Lager gefunden worden sein sollen, ist die Lagerstätte sehr jung und wahrscheinlich entstanden, indem kiesel- u. eisenhaltige WW. in kleine Süfswasserbecken strömten. (Zeitschrift für praktische Geologie **12**. 209—11.) ETZOLD.

E. Coste, *Vulkanischer Ursprung des Erdöls.* Vf. behauptet, das Erdöl entstünde auf anorganischem Wege durch solfatarenartige vulkanische Emanationen. Unter dieser Annahme würden alle Eigentümlichkeiten im Auftreten des Petroleums, wie der Druck, die Vergesellschaftung mit Schwefel, Schwefelwasserstoff, Gips, Dolomit und Salz, sofort erklärlich. (Journ. Franklin Inst. **157**. 443—54.) ETZOLD.

R. Delkeskamp, *Die Bedeutung der Geologie für die Balneologie.* Vf. ist mit der Unters. der Thermen von Ems, Kreuznach und Wiesbaden beschäftigt u. geht dabei von dem durch SUESS 1902 in Karlsbad ausgesprochenen Gedanken aus, dafs das Thermalw. im wesentlichen juvenilen Ursprungs ist, d. h. aus erstarrenden Eruptivmm. herrührt. Diese Theorie wird besonders durch die innerhalb enger Grenzen schwankende, nahezu konstante Zus. und Quantität gestützt, während die vadosen, vom Regenw. gespeisten Quellen in Bezug auf Ergiebigkeit u. Salzgehalt sehr schwanken. Läfst der Auftrieb nach, so mischt sich natürlich dem juvenilen vadoses W. bei. Auf die Bedeutung, welche bei weiterer Begründung diese geologische Erkenntnis für die Medizin (Balneologie) u. Tecknik bekommen mufs, wird eindringlich hingewiesen. (Zeitschrift f. praktische Geologie **12**. 202—9.) ETZOLD.

C. Klein, *Mitteilungen über Meteoriten.* Die neuen Erwerbungen werden genau angegeben. Durch dieselben sind in der Berliner Universitätssammlung 470 Fall- und Fundorte mit insgesamt 254 901,5 g vertreten (258 Meteorsteine, 12 Mesosiderite, 13 Pallasite, 187 Meteoreisen). Das Eisen Weaver Mountain bei Wickenburg, Arizona 1898, hatte D^{21}. 7,108 und Zus. 1., der Meteorstein Toke-uchi-mura, 1880, D. 3,815 und Zus. 2.

	Unl.	Fe	Ni	Co	S	P	$FeCr_2O_4$	NiO
1.	0,15	80,78	17,92	0,84	0,15	0,12	—	—
2.	—	16,58	1,82	0,05	2,75	0,08	0,95	0,30

	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	MnO	CaO	FeO	MgO	SiO_2
2.	0,42	0,36	1,18	0,28	0,15	2,47	14,76	20,91	36,34.

(Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 978—83.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Karl Scholvien, *Maischbad mit mechanischer Rührvorrichtung.* Das neue Maischbad dient zum Vermaischen der Malze bei der Extraktbest. und ist für 8 Proben gleichzeitig eingerichtet. Die Thermometer dienen gleich als Rührstäbe, der Antrieb erfolgt durch einen Motor oder durch die Hand. Zu beziehen durch die vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Chem.-Ztg. **28**. 621. 29/6.) WOY.

R. Nowicki, *Neue Laboratoriumsapparate.* Vf. beschreibt zuerst einen *Apparat zur As-Bestimmung* (vergl. Fig. 12), der aus dem Kühler, der Scheidewand u. dem eigentlichen Gefäfs besteht. Die grofse Kühlfläche gestattet die vollständige Kondensation des Destillats. Die salpetersaure Lsg. samt dem Unlöslichen des zu untersuchenden Lagermetalls oder Minerals wird mit konz. HCl einige Male eingedampft, mit konz. HCl aufgenommen u. in den Destillierkolben gebracht. Nach Zusatz von 30—40 ccm gesättigter Eisenchlorürlsg. wird der Inhalt des Kolbens auf 250 ccm gebracht und mit HCl-Gas völlig gesättigt. Hierauf destilliert man unter lebhaftem HCl-Strom 125 ccm ab (bis zu der an der Vorlage angebrachten Marke). Nach der Dest. wird der Kühler herausgenommen, die Fl. verd. u. nach dem Verschliefsen der Kühleröffnung H_2S eingeleitet. Das As kann als Arsensulfür oder jodometrisch nach vorheriger Neutralisation mit Na-Dicarbonat bestimmt werden.

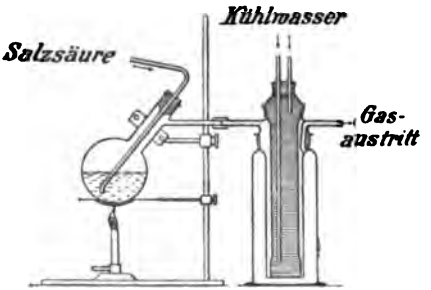


Fig. 12.

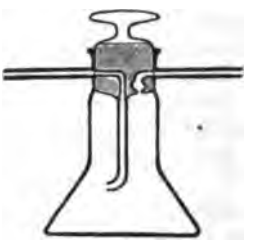


Fig. 13.

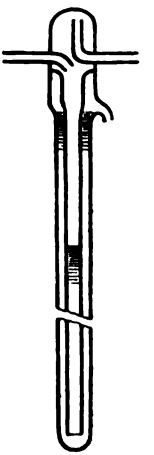


Fig. 14.

Vf. hat ferner zur Vereinfachung des Trocknens der Kohle im H- oder CO_2-Strom nachstehend beschriebenes *Trockenfläschchen für Kohleneinwagen* (vergl. Fig. 13) konstruiert. Der eingeschliffene Glasstöpsel hat ein Röhrchen als Verlängerung der einen Hahnbohrung angeschmolzen, das den Gaszutritt vermittelt. Eine zweite Bohrung dient als Austrittsöffnung; diese ist sackförmig erweitert, um durch ein dort eingelegtes Asbestfilter das Entführen von aufgewirbeltem Probenstaub zu verhindern. Durch Drehen des Glasstöpsels ist der App. vor der Abwage zu schliefsen.

In der durch Fig. 14 wiedergegebenen *Vorrichtung zur Verhinderung des Übertretens von Druckflüssigkeit in die Verbrennungsröhren beim Entleeren der Gasmefs- oder Sammelgefäfse* tritt das Gas und die eventuell mitgehende Fl. durch das linke Rohr ein und gelangt durch das unter der Kuppe offene Knierohr in das rechte Rohr und von dort zu den Bestimmungsapparaten, während das übertretende W. oder die sonst verwendete Fl. in das lange kommunizierende Gefäfs tropft, das einen vollständigen Gasabschluls abgibt. Es kann infolge der Länge des Gefäfses ohne Gefahr eines Gasaustritts mit bedeutendem Überdruck gearbeitet werden. Die beschriebenen Apparate sind von der Firma ROHRBECKS Nachf. in Wien zu beziehen. (Stahl u. Eisen **24**. 771—72. 1/7.) VOLLAND.

Fritz von Konek, *Quantitative Phosphor- und Stickstoffbestimmung in orga-*

nischen Körpern mit Hilfe von Natriumperoxyd. Bei der vom Vf. (Z. f. angew. Ch. 16. 516; C. **1903**. II. 217) angegebenen Arbeitsweise wird der Phosphor organischer Verbb. quantitativ in P_2O_5 übergeführt, die entweder nach Abscheidung nach der Molybdänmethode oder direkt als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt werden kann. Der Stickstoff wird ebenso quantitativ in $NaNO_3$ übergeführt, in welchem sich N am einfachsten nach der DEVARDAschen Methode bestimmen läfst. (Z. f. angew. Ch. **17**. 886—88. 24/6. [9/2.]. Budapest. Technol. Lab. der Reichsanstalt und Zentralversuchsstation.) WOY.

Fritz von Konek, *„Natriumperoxydbaryt"-Methode; ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffgehalts organischer, hauptsächlich schwer verbrennlicher und explosiver Verbindungen.* In gleicher Weise wie im vorstehenden Referat wird C und H durch Na_2O_2 vollständig zu CO_2 und H_2O oxydiert. Bei Substanzen bis 60% C ist das Verhältnis 0,5 g Substanz : 12 g Na_2O_2, bei C-reicheren Stoffen 0,25 : 12 zu wählen. Sonst wird in gleicher Weise das Gemisch zur Explosion gebracht. Zur Lsg. verwendet man ausgekochtes, CO_2-freies W. Der CO_2-Gehalt des Na_2O_2 wird besonders ermittelt, er ändert sich mit der Zeit fast gar nicht, sobald man das Aufbewahrungsgefäfs gut verschlossen hat. Die gebildete CO_2 bestimmte Vf. zuerst durch Fällung mit $BaCl_2$ als $BaCO_3$ oder $BaSO_4$, er wendet jetzt aber folgende Differenzmethode an, die er als eigentliches „Natriumperoxydbaryt"-Verf. bezeichnet. 0,5 g Substanz, bei Körpern mit mehr als 60% C nur 0,25 g, werden mit 10—12 g Na_2O_2 aufs allerinnigste gemischt, entzündet, dann der Tiegelinhalt im bedeckten Becherglase zersetzt, auf 500 ccm aufgefüllt, 100 oder 200 ccm der Lsg. = 0,1 g Substanz rasch in einen 200 oder 250 ccm-Meſskolben abpipettiert und in der Kälte mit 20—25 ccm einer Chlorbariumlsg. gefällt, die im Liter 101,67 g $BaCl_2 + 2H_2O$ enthält. 1 ccm dieser Lsg. entspricht 0,005 g C. Man füllt zur Marke, schüttelt gut durch, filtriert nach dem Absitzen des $BaCO_3$ durch ein trockenes Filter, fällt in 100 oder 125 ccm des Filtrats das überschüssige $BaCl_2$ als $BaSO_4$ und erhält so die verbrauchte Menge $BaCl_2$ als Differenz. Selbst bei ganz schwer verbrennlichen Körpern, wie das Nitrosotetrahydrocinchoninnitrit, stimmt der auf diese Weise ermittelte C-Gehalt mit der Theorie sehr gut überein (z. B. 60,80% gefunden statt 60,96). Bei schwefelhaltigen Körpern wird der S-Gehalt nach Vfs. Rapidverf. bestimmt, oder die theoretische Menge von C-$BaSO_4$ in Abzug gebracht. Explosive Verbb., wie Pikrinsäure, lieſsen sich glatt untersuchen.

Der H-Gehalt organischer Substanzen verbrennt zu H_2O, das im Entstehungszustande überschüssiges Peroxyd unter B. von NaOH zersetzt. Da aber Na_2O_2 an und für sich schon äufserst hygroskopisch ist, so lieſs sich bisher eine geeignete Methode der Best. noch nicht finden. (Z. f. angew. Ch. **17**. 888—91. 24/6. [9/2.]. Budapest. Technol. Lab. der Chem. Reichsanstalt u. Zentralversuchsstation.) WOY.

Henry Sand, *Zur Elektrolyse mit stark bewegten Elektrolyten.* Entgegen der Ansicht AMBERGS (cf. S. 61) sind die Gründe, weswegen Rührung bei der Elektrolyse so förderlich ist, bekannt. Die zulässigen Stromdichten sind nur von der Schnelligkeit der Erneuerung der Fl. an der Elektrode abhängig, da die Art der Metallndd. weniger abhängt von der Stromdichte, als von lokalen Konzentrationsänderungen. Diffusion und Konvektion zusammen müssen die Konzentrationsänderungen an der Elektrode ausgleichen. Vf. faſst die in Frage kommenden Faktoren in eine komplizierte Formel zusammen, die diskutiert wird. Für Schnellgalvanoplastik nimmt man möglichst konz. Lsgg. mit wenig Leitelektrolyt, für Schnellanalyse möglichst kleines Volumen u. eine mit der Durchschnittskonzentration absinkende Stromstärke, bezw. bei gleicher Stromstärke erhöhte Rührgeschwindigkeit. Die Fähigkeit eines Metalls, Vertiefungen auszufüllen, ist von der, glatte

Ndd. statt schwammiger zu liefern, wohl zu unterscheiden. (Z. f. Elektrochemie **10**. 452—54. 8/7. [20/6.] Nottingham. Univ.-Coll.) W. A. ROTH-Berlin.

O. Kühling, *Das Kaliumtetroxalat als Titersubstanz.* LUNGE hat (Z. f. angew. Ch. **17**. 195; C. **1904**. I. 1036) die Brauchbarkeit des Kaliumtetroxalats als Titersubstanz bestritten, insbesondere behauptet, dafs das nach Vfs. Vorschrift (Z. f. angew. Ch. **16**. 1039; C. **1903**. II. 1390) hergestellte Salz mehr W. enthalte, als der Formel entspricht. Vf. hat seine Titerstellungen mit $KMnO_4$ ausgeführt, das durch Vermittlung von Thiosulfat gegen Jod, letzteres nach CL. WINKLERS Vorschrift dargestellt, eingestellt wurde. Bei Verwendung von 40 ccm Mafsfl. ist der unvermeidliche Titrationsfehler auf 0,0625% zu schätzen, bei 3 Titrationen, die bei Vfs. Arbeitsweise nötig sind: also = 0,19%. LUNGE braucht 5 Titrationen (Soda, HCl, Barytw., Oxalsäure, Permanganat), so dafs von vornherein mit einem unvermeidlichen Fehler von 0,31% zu rechnen ist. Aufserdem verwendet er infolge der geringen Empfindlichkeit des Methylorange als Indikator $^1/_5$-n. Lagg., wodurch eine weitere Erhöhung des Fehlers auf etwa 0,375% eintritt. Eine erhebliche Fehlerquelle der LUNGEschen Arbeitsweise sieht Vf. in der Verwendung von Barytw. zur Titration der Oxalsäure. Es steht hierbei zu befürchten, dafs sich swl. saure Barytsalze der Oxalsäure oder komplexe K-Ba-Salze ausscheiden, ehe der Endpunkt der Titration erreicht ist, sich also Oxalsäure der Best. entzieht. Vf. hat nach seinem Verf. hergestellte Kaliumtetroxalatproben aufs genaueste gewichtsanalytisch nachgeprüft und sie genau auf die Formel stimmend gefunden. 6 Monate alte Präparate hatten sich nicht im geringsten verändert. (Chem.-Ztg. **28**. 596. 12/6. u. 612. 25/6. Berlin. Technol. Institut der Univ.) WOY.

F. Dupré, *Zur Titerstellung von Chamäleonlösungen durch Elektrolyse nach Treadwell und Jodometrie nach Volhard.* Von den Titerstellungen des $KMnO_4$ ist die von TREADWELL angegebene mit elektrolytisch gefälltem, reinstem Eisen sehr genau, verlangt aber einen in vielen technischen Laboratorien nicht immer anzutreffenden App. Jodometrische Einstellung nach VOLHARD (LIEBIGs Ann. **198**. 318) ist ebenso genau, wie die nach TREADWELL, aber erheblich einfacher. Man stelle die Thiosulfatlsg. erst nach mindestens einwöchentlichem Stehen derselben, alsdann ist sie fast unveränderlich. Eine Häufung von Ablesefehlern, wie sie LUNGE für diese Titerstellung befürchtet, hat sich in der Praxis nicht bemerkbar gemacht. (Z. f. angew. Ch. **17**. 815—17. 17/6. [2/3.] Cöthen. Chem. Lab. des städt. höheren techn. Instituts.) WOY.

G. Lunge, *Zur Anwendung von Chlorwasserstoff als Urmafs für Titrimetrie.* Das von RASCHIG (Z. f. angew. Ch. **17**. 577; C. **1904**. I. 1621) vorgeschlagene Verf. ist schon von MOODY (Journ. Amerc. Chem. Soc. **73**. 658; C. **98**. II. 638) ausführlich beschrieben worden. (Z. f. angew. Ch. **17**. 886. 24/6. [2/6.].) WOY.

W. Esch u. **Fritz Balla**, *Die Bestimmung des freien Schwefels in Goldschwefel für die Gummifabrikation.* Für den Hersteller von Gummiwaren ist die Kenntnis des im Goldschwefel enthaltenen freien Schwefels von Wichtigkeit, da die Schwefelmenge bei der Bemessung des zur Vulkanisation zuzusetzenden Schwefels berücksichtigt werden mufs. Zur Best. des freien Schwefels wurde bisher der Goldschwefel mit CS_2 extrahiert.

WEBER hat (Gummizeitung **17**. 181) behauptet, bei dieser Methode spalte sich auch aus Sb_2S_5 Schwefel ab. Durch Verss. stellten Vff. fest, dafs durch doppelte Dest. über einem Gemisch von Bleioxyd, Bleistaub u. Quecksilber völlig gereinigter CS_2 Goldschwefel nicht zers., der gewöhnliche käufliche CS_2 allerdings eine geringe

Zers. ausübt. Aceton reifst immer etwas Goldschwefel durch das Filter. Bei der HENRIQUESschen Differenzmethode ist das Aceton aufserdem sehr schwer entfernbar. Auch Bzl. fordert zur Entfernung längeres Trocknen des Rückstandes bei 100°, wobei anscheinend der Goldschwefel bereits merkbar zers. wird. Gereinigter CS_2 ist daher zur S-Best. im Goldschwefel das beste Extraktionsmittel. (Chem.-Ztg. **28**. 595—96. 22/6.) WOY.

G. Lunge, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure, insbesondere in Gegenwart von Eisen.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges **36**. 3387; C. **1903**. II. 1204; SILBERBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2755. 4259; C. **1903**. II. 848; **1904**. I. 401; Monatshefte f. Chemie **25**. 220; C. **1904**. I. 1291.) Die Prüfung der beiden gegenübergestellten Methoden durch zahlreiche von **Karl Reinhardt** ausgeführte Verss. veranlassen zu folgenden Schlüssen: Die von LUNGE angegebene und allgemein angewendete Methode zur Best. des S in Pyriten gibt durchaus befriedigende Resultate, auch ohne Korrektion für die Fehler durch Mitreifsen von $BaCl_2$ in den Nd. und durch die Löslichkeit des $BaSO_4$ in den Filtraten. Diese Fehler sind an sich gering und laufen zudem in entgegengesetzten Richtungen, so dafs ihre Best. für alle technischen und kommerziellen Zwecke unbedingt unterbleiben darf und selbst für wissenschaftliche Zwecke unnötig ist. Der angebliche Fehler durch Einschlufs von Sulfaten in dem Eisenhydroxyd existiert überhaupt nicht, wenn die gegebenen Vorschriften befolgt werden. — Die SILBERBERGERsche Methode gibt bei Abwesenheit von Fe brauchbare Resultate, hat aber solche Unannehmlichkeiten, dafs sie nicht empfohlen werden kann, nämlich trübes Durchgehen der Waschfl., äufserst langsames Filtrieren und unangenehmes Verhalten des $SrSO_4$ beim Glühen. Bei Ggw. von Fe, bei der Pyritanalyse, kommt hinzu das stets erfolgende Mitreifsen von Fe-Verbb., die absolut nicht aus dem $SrSO_4$ herauszubringen sind und $^1/_4$—$^1/_2$ % von dessen Gewicht ausmachen, ferner die damit jedenfalls zusammenhängende Schwierigkeit, beim Glühen des Nd. ein konstantes Gewicht zu erhalten, und unzulässig grofse Abweichungen der Endresultate voneinander. Für die Pyritanalyse ist diese durch den grofsen Verbrauch an A. teure Methode unbedingt zu verwerfen. (Z. f. angew. Ch. **17**. 913—17. 949—53. 8/7. [15/4.].) BLOCH.

G. A. Hulett und **L. H. Duschak**, *Chlor in dem mittels Chlorbarium niedergeschlagenen Bariumsulfat.* Wenngleich dieses Thema schon öfters behandelt ist, so sind die Ergebnisse doch nur qualitativer Natur, abgesehen von einer Arbeit von RICHARDS und PARKER, wahrscheinlich wegen der Schwierigkeit, die geringen Mengen sicher zu bestimmen. Nach der folgenden Methode ist das verhältnismäfsig leicht. $BaSO_4$ ist in H_2SO_4 konz. ll., und die freie HCl läfst sich durch ein indifferentes Gas daraus leicht vertreiben und in vorgelegter $^1/_{100}$-n. $AgNO_3$-Lsg. auffangen. In 2 Stdn. geschieht das vollständig, die Analysendauer ist im ganzen kurz. Die Analysen mit reinem $BaCl_2$ stimmen bis auf 0,01 mg. Die Vff. haben nun versucht, die Menge des okkludierten $BaCl_2$, das aus Lsgg. bekannter Konzentration mit $BaSO_4$ gefällt war, zu bestimmen. Sie mufsten beim Auswaschen des Nd. dafür sorgen, dafs nur gerade so lange ausgewaschen wurde, als Salze adsorbiert waren. Je nach Korngröfse dauert das verschieden lange. Bei den Verss. über den Zusammenhang zwischen Fällungsdauer u. Okklusion zeigte sich, dafs sich der Cl-Gehalt mit der Zeit verringert. Ferner, je konz. die $BaCl_2$-Lsg. ist, um so langsamer erreichen die Partikelchen ihre maximale Gröfse, um so später wird der minimale Cl-Gehalt erreicht. In Ggw. von HCl wachsen sie schneller, und fällt auch der Cl-Gehalt schneller. Hiernach scheint Cl-Gehalt und Oberfläche proportional zu sein, aber das Auswaschen steht damit im Widerspruch. Bei Verss. über den Einfluss des $BaCl_2$ ergibt sich, dafs keine Proportionalität

zwischen $BaCl_2$-Konzentration und Cl-Gehalt besteht. Der Prozentgehalt des Nd. von Cl vermehrt sich mit der Menge der HCl, aber ist kleiner als mit neutralem $BaCl_2$. Der $BaSO_4$-Nd. gibt bei 300° HCl und W. ab bis 600°, behält aber immer noch Cl und reagiert neutral. Nach längerem Glühen bei 900° findet weitere Cl-Abnahme statt, u. der Rückstand wird alkalisch. Hingegen erfährt reines schwefelsaures Ba erst bei 1100° einen Gewichtsrückgang von 1,3 mg pro 1 g, nach $2^1/_2$ Stunden bei 1230° und reagiert dann alkalisch. Wenn man nach einer Erklärung für die Erscheinungen sucht, so kann man annehmen, dafs sich etwas $BaCl \cdot HSO_4$ bildet und mitfällt. Ebensogut kann aber auch B. von $(BaCl)_2 : SO_4$ und $(HSO_4)_2Ba$ in Betracht kommen, die zusammen W. und HCl abgeben könnten. Es fragte sich, ob die HCl abgebenden Substanzen vom festen chlorfreien $BaSO_4$ aufgenommen werden. Daraufhinzielende Verss. zeigten, dafs keine Aufnahme stattfindet. Bringt man aber das $BaSO_4$ feinkörnig in $BaCl_2$-Lsg., so wird Cl aufgenommen. $PbSO_4$ nimmt übrigens auch $PbCl_2$ auf. Nach ihren Verss. kommen die Vff. zu der Vorstellung, dafs Isomorphismus vorliegt. Die Platinschale von 9,637 g verlor in 4 Stunden bei 1125° 1,4 mg. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 196—217. 8/7. [29/4.] Ann. Arbor. Univ. of Michigan. Chem. Lab.) MEUSSER.

Zaffiro Pozzi, *Rasche Methode zur indirekten Bestimmung des Arsens.* Mit verd. Lsgg. von $AgNO_3$, besonders mit $^1/_{10}$-n. Lsgg. reagiert AsH_3 genau gemäfs der Gleichung: $2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12HNO_3 + 12Ag$. Wegen der leichten Löslichkeit von Ag in HNO_3 (vgl. z. B. MARCHLEWSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2269) empfiehlt Vf., die Rk. in einer durch NH_3 alkal. gemachten Lsg. auszuführen. Zu diesem Zweck vertreibt Vf. zunächst aus dem angewendeten MARSHschen App., bezüglich dessen auf das Original verwiesen sei, mittels H die Luft, fügt dann in die WOULFFsche Flasche die zu analysierende Lsg. (frei von H_2S, Sb-Salzen und HNO_3), reguliert mittels des Zusatzes von verd. H_2SO_4 (1 : 20) die Entw. von H, dafs nicht mehr als 20 Gasblasen in der Minute die Fl. durchstreichen, und fängt in 2 Vorlegegefäfsen auf, die 20 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg., die mit 1 ccm NH_3 versetzt sind, enthalten. Nach 3—4 Stdn. bestimmt man in je 10 ccm der filtrierten Lsgg. nach dem Ansäuern mit HNO_3 mittels Rhodanlsg. u. Ferrisulfat die in Lsg. gebliebene Menge an Silber. Nach dieser Methode liefs sich die in den MARSHschen App. eingeführte Menge As_2O_3 noch bis zu $^1/_{10}$ mg bestimmen; ein schwarzer, glänzender Ring entstand noch bei $^1/_{100}$ mg an dem in $AgNO_3$-Lsg. tauchenden Entw.-Rohr. (L'Industria chimica **6**. 144—46. 16/5. Pavia. Univ.-Lab. für angewandte Chemie.) ROTH-Breslau.

Gilbert Thomas Morgan, *1. Die Abscheidung von Arsen durch Destillation im Chlorwasserstoffstrom.* Der von PILOTY und STOCK (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1649; C. **97**. II. 387) beschriebene App. ist derart modifiziert worden, dafs das Gemisch von Arsen- und Antimonsulfid in der Weise in einem HCl-Strom destilliert wird, dafs die Dämpfe nicht eher mit organischer Substanz in Berührung kommen, als bis sie eine gekühlte wss. H_2S-Lsg. passiert haben. Handelt es sich um ein Gemisch, welches As in drei- und fünfwertigem Zustand enthält, so destilliert man zunächst im HCl-Strom, wobei sich das dreiwertige As als As_2S_3 in der Vorlage ansammelt. Wiederholt man die Dest. in einem HCl—H_2S-Strom, so erhält man eine zweite Fällung von As_2S_3, die von dem ursprünglich fünfwertigen As herrührt.

2. Bestimmung von Kohlenstoff durch Oxydation mit Chromsäure. Bei der gravimetrischen Best. des CO_2 in gediegenen Carbonaten empfiehlt es sich, statt H_2SO_4 oder HCl Phosphorsäure zu verwenden. Enthält die Substanz organische Stoffe, so versetzt man den Inhalt des Destillationskolbens mit CrO_3 und wiederholt die Operation; die zweite Gewichtszunahme des tarierten Absorptionsgefäfses rührt dann

von der Oxydation des organischen C her. — Ein Gemisch von CrO_3 u. Phosphorsäure kann auch zur Best. des Gesamtkohlenstoffgehalts im Gufseisen und Ferromangan benutzt werden; durch Verwendung einer nichtflüchtigen S. entgeht man der Gefahr, dafs saure Dämpfe in das gewogene Absorptionsgefäfs übergehen. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 167. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Henri Moissan und **O'Farrelley**, *Über die Destillation eines Gemisches zweier Metalle.* Vff. haben Gemische von Kupfer und Zink, Kupfer und Kadmium, Kupfer und Blei, Kupfer und Zinn, Zinn und Blei im elektrischen Ofen der fraktionierten Dest. unterworfen u. dabei folgendes beobachtet. Beim Erhitzen eines Gemisches von Kupfer und Zink, Kupfer und Kadmium und Kupfer u. Blei nimmt der Prozentgehalt des Cu im Rückstand in regelmäfsiger Weise zu, bis der letztere aus reinem Cu besteht. Die Trennung ist hier also eine vollständige. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Zinn-Bleigemisch; im Tiegel bleibt nahezu reines Zinn zurück. — Bei der Kupfer-Zinnlegierung nimmt der Zinngehalt im Rückstand solange zu, als sich das Cu im Überschufs befindet. Ist dagegen das Zinn in grofsem Überschufs zugegen, so nimmt der Prozentgehalt desselben während der Dest. ab. Diese Resultate lassen auf die Existenz einer Kupfer-Zinnmischung schliefsen, deren Zus. sich während der Dest. nicht ändert. Dieses Gemisch entspricht augenscheinlich der von STEAD beschriebenen kristallinischen Legierung CuSn. — Eine andere Tatsache, welche diese Verss. ergeben haben, ist die Schwerflüchtigkeit des Sn im Verhältnis zu der des Cu. Während das Sn bedeutend früher (226°) schm., als das Cu (1056°), liegt der Kp. des Sn über dem des Cu.

Bei diesen Destillationsverss. findet man die 3 Typen der Dest. von Gemischen zweier Fll. vertreten. Kupfer und Blei verhalten sich bei der Dest. wie ein Gemisch von teilweise mischbaren Fll., z. B. wie W. und Ä. Zinn und Blei zeigen dagegen das Verhalten einer Lsg. von W. und A. Kupfer und Zinn endlich gleichen einer Lsg. von W. und Ameisensäure, für die eine konstante, wenn auch sehr hohe Temperatur existiert, bei welcher beide Körper die gleiche Dampfspannung besitzen. — Die Gesetze, welche für die Fraktionierung zweier Fll. mafsgebend sind, lassen sich also auch auf die Dest. der Metalle bei sehr hohen Temperaturen übertragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1659—64. [27/6.*].) DÜSTERBEHN.

Louis Duparc und **Auguste Leuba**, *Zur quantitativen Untersuchung des Chromits.* Nach Erfahrung der Vff. ist Soda das beste Aufschliefsungsmittel für den Chromit. Höchstens 0,3 g des aufs feinste zerkleinerten Minerals werden mindestens 8 Stunden im Platintiegel mit Soda erhitzt, dann in W. gel. und mit HCl zum Trocknen gebracht. Im Filtrate der SiO_2-Best. fällt man Cr, Fe und Al durch NH_3 und wägt sie zusammmen, schliefst sie dann wieder mit Soda auf und filtriert von Fe_2O_3 ab. Das Filtrat neutralisiert man sehr genau mit HNO_3 und fällt Al durch NH_3, jeden NH_3-Überschufs vermeidend. Bei doppelter Fällung des Al hat man es völlig chromfrei. Cr fällt man als Bleichromat oder nach Reduktion als Cr_2O_3. Die Schmelze im Silbertiegel ist zur Trennung der drei Oxyde nur verwendbar, wenn Cr nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 201—3. 15/6.) WOY.

H. Cantoni, *Zur Untersuchung des Ferrosiliciums.* Von den Fe-Si-Verbb. haben CARNOT (C. r. d. l'Acad. des sciences **126**. 1240) das FeSi, LIBEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 583) das Fe_2Si, CHALMOT (Amer. Chem. J. **18**. 975) Fe_2Si_3 und $FeSi_2$ studiert. Zur Aufschliefsung schmilzt man eine Mischung des sehr fein gepulverten Ferrosiliciums mit Na_2O_2 in einem Kupfertiegel bei kleiner Flamme einige Minuten, löst in W., bringt mit HCl zur Trockne, filtriert SiO_2 ab, entfernt im Filtrate aus dem Tiegel gelöstes Kupfer durch H_2S und trennt im weiteren Filtrat

Fe und Mn wie üblich. Man nimmt 0,5—0,6 g Ferrosilicium und 7—8 g Na_2O_2. Diese Aufschliefsungsweise hat sich bei Legierungen von 28—80% Si gleich gut bewährt. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 203—4. Genf. Chem.-anal. Lab. der Univ.) Woy.

A. Hollard, *Zur jodometrischen Bestimmung des Eisens in Oxydform.* Die von Namias u. Carcano (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 178; C. **1904**. I. 754) veröffentlichte Methode ist vom Vf. bereits dem 4. Kongrefs für angewandte Chemie vorgelegt worden. (Vergl. dessen Bericht **3**. 215.) Vf. benutzte sie bei der Best. der Verunreinigungen des Kupfers. Statt Chlf. ist CS_2 vorzuziehen. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 220. 15/6.) Woy.

Utz, *Zur Untersuchung von verzinnten Geschirren.* Vf. bedient sich zur Lsg. der den Zinngeschirren entnommenen Proben nicht mehr der Salpetersäure, sondern nach dem Vorschlage von Nissenson u. Crotogino (Chem.-Ztg. **26**. 984; C. **1902**. II. 912) konz. H_2SO_4. Man erhitzt 0,5 g der zu untersuchenden Legierung oder abgekratzten Verzinnung in einem 50 ccm-Erlenmeyerkölbchen mit 7—8 ccm konz. H_2SO_4. Zur quantitativen Best. des Bleis versetzt man dann die Lsg. mit etwa 20 ccm Ammoniumoxalatlsg. (1 + 19), etwas W. u. dem gleichen Vol. A., filtriert, wäscht mit A. aus u. wägt $PbSO_4$. Diese Arbeitsweise hat sich schon bei vielen hundert Analysen bestens bewährt. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 271—72. 15/6. Würzburg. Hyg.-chem. Unters.-Station.) Woy.

Ralph. N. Maxson, *Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Goldmengen.* (Z. f. anorg. Ch. **40**. 254—59. — C. **1904**. II. 261.) Meusser.

H. Erdmann u. **O. Makowka**, *Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Acetylen.* Schon früher hat Erdmann auf das eigenartige Verhalten von Acetylen gegenüber Palladium hingewiesen, dafs dieses Metall aus stark sauren Lsgg. durch Acetylen quantitativ als hellbrauner, flockiger Nd. ausfällt, der beim Glühen das Metall hinterläfst. Es ist dem Hydrazin sehr überlegen, da von diesem häufig andere Metalle mitreduziert und gefällt werden. Die Methode der Vff. ist auch in Ggw. anderer Edelmetalle anwendbar, selbst Anwesenheit von Cu schadet nicht. Letzteres läfst sich nach Ausfällung von Pd und Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat durch Acetylen auch abscheiden. Haltbare Acetylenlsgg. können hergestellt werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2694—97. 9/7. [17/6.] Charlottenburg. Anorg. Lab. d. Techn. Hochsch.) Meusser.

E. Pollacci, *Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel.* Kalomel setzt sich mit Rhodanwasserstoffsäure nach der Gleichung um:

$$Hg_2Cl_2 + 2KCNS = Hg + Hg(CNS)_2 + 2KCl$$

(vgl. C. **1904**. I. 1070). Zum Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel gibt man etwas reines Kalomel in ein Schälchen, fügt 10—12 Tropfen Speichel zu und rührt gut durch, wobei alsbald die Ausscheidung von metallischem Hg beginnt. Wie sich Vf. überzeugt hat, wirkt die alkal. Rk. des Speichels nicht störend. Magensaft, Muskelsaft und andere, mehr oder weniger stark sauer reagierende Fll. des Körpers wirken gleichfalls reduzierend auf Kalomel. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 162. 15/5.) Woy.

Arthur George Perkin, *Die Bestimmung von Acetylgruppen.* Etwa 0,5 g der zu untersuchenden Substanz werden in 30 ccm A. gel. und mit 2—4 ccm H_2SO_4 destilliert unter gelegentlichem Zusatz von etwas frischem A. Das Destillat wird

in n. Kalilauge aufgefangen und mit letzterer zwecks Verseifung des Essigesters gekocht; alsdann titriert man mit H_2SO_4. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 171. 30/6. [15/6.*].) HENLE.

Maurice Nicloux, *Bestimmung des Alkohols nach der Niclouxschen Methode in sehr verdünnten Lösungen.* Alle Einwendungen, die POZZI-ESCOT (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 126; C. **1904**. I. 1456) gegen die Zuverlässigkeit u. Genauigkeit von Vfs. Methode vorgebracht hat, finden sich bereits ausführlich in Vfs. Originalabhandlung behandelt, so dafs POZZI-ESCOT nichts vorbringt, was dort nicht ebenso besprochen wäre. Voraussetzung ist, dafs man die vom Vf. genau angegebenen Versuchsbedingungen innehält, namentlich das relative Verhältnis von Schwefelsäure u. A. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 214—18. 15/6.) WOY.

R. Witzeck, *Die Blaubestimmung in Rohcyan nach W. Feld.* Vf. spricht die Überzeugung aus, dass mit dem von FELD (J. f. Gasbel. **45**. 561; C. **1903**. II. 1398) ausgearbeiteten Verf. der Cyanbest. in Rohcyan endlich eine einwandfreie, sicher und schnell auszuführende Methode gefunden ist. Die Minderaubeuten der bisherigen Verff. beruhen auf einer Umsetzung der Eisencyanverbb. in Rhodanverbb., die bei dieser neuen Methode ganz vermieden wird. Die Best. des Gesamtcyans gestaltet sich mit Angabe der vorteilhaftesten Rk.-Bedingungen folgendermafsen: 2 g M. oder 5 g Schlamm werden mit 1 ccm n. $FeSO_4$ (278 g $FeSO_4$ im l) und 5 ccm 8-n. NaOH (320 g im l) verrieben, nach 5 Minuten langsam unter ständigem Umrühren 30 ccm 3-n. $MgCl_2$ (610 g im l) zugegeben u. mit so viel h. W. in einen 700 ccm SCHOTTschen Rundkolben übergespült, dafs das Vol. 200 ccm beträgt. Nach 5 Minuten langem Kochen werden 100 ccm sd., $^1/_{10}$-n. $HgCl_2$ (271 g Sublimat im l) in die sd. Fl. eingegossen, noch 10 Minuten gekocht, der Kolben mit dem Kühler verbunden, durch den Tropftrichter 30 ccm 4-n. H_2SO_4 (392 g im l) zugegeben und 20—30 Minuten destilliert. In der Vorlage legt man 20 ccm 2-n. NaOH vor. Ist das Destillat durch mit übergegangenen Schwefel trübe, so gibt man 0,5 g Bleicarbonat zu, füllt auf ein Vol., filtriert und titriert einen Teil des Filtrates. Man titriert unter Zusatz von 5 ccm $^1/_4$-n. KJ-Lsg., wobei das Auftreten einer gelbmilchigen Trübung den Endpunkt der Titration anzeigt. 1 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ = 9,556 mg Berliner Blau. (J. f. Gasbel. **47**. 545—47. 18/6. Mannheim.) WOY.

Henry W. Brownsdon, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Knallquecksilber.* Zersetzt man Knallquecksilber durch einen Überschufs von Na-Thiosulfat, so reagiert die erhaltene Lsg. alkal., und durch Titration, Methylorange als Indikator, läfst sich die vorhandene Menge Knallquecksilber ermitteln. Zur Titerstellung stellt man sich reines Knallquecksilber dar durch Lösen des käuflichen Prod. in KCN, Fällen durch HNO_3, Auswaschen bis zur Säurefreiheit u. Trocknen bei 80—90°. 0,04—0,05 g spült man mit 50 ccm W. in einen 100 ccm-Kolben, gibt 1 g reines Na-Thiosulfat zu, schüttelt bis zur Auflsg. des Knallquecksilbers, füllt zur Marke und titriert 25 ccm mit etwa $^1/_{10}$-n. H_2SO_4. Der Durchschnitt dieser Verss. gibt den Titerwert der H_2SO_4 in Bezug auf Knallquecksilber. Von der zu untersuchenden Substanz darf nicht mehr genommen werden, als höchstens 0,05 g Knallquecksilber, anderenfalls die gebildete Lauge auf die anderen Bestandteile der Mischung einwirkt, u. man zu wenig finden würde. Man verfährt sonst genau wie bei der Titerstellung, doch mufs sofort nach stattgehabter Lsg. filtriert werden, um Nebenrkk. zu vermeiden. (Chem. News **89**. 303—4. 24/6.) WOY.

A. Steinmann, *Indirekte Bestimmung des Fettes in Milch.* Die von PIERRE (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 92; C. **1904**. I. 1108) gegebenene Formel zur Berechnung

des Fettes der Milch aus D. und Trockensubstanz ist bereits von FLEISCHMANN 1893 mit nur geringfügiger Abweichung ausgearbeitet worden. ACKERMANN hat 1898 eine Rechenscheibe angefertigt, welche auf 3 Ringen Zahlen für die D., die Trockensubstanz und den Fettgehalt der Milch verzeichnet hat. Nach Einstellung je zweier Daten kann man die dritte Zahl ablesen. Also auch hier ist das PIERRE-sche Prinzip vorweggenommen. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 218—20. 15/6.) WOY.

W. Fahrion, *Fettanalyse und Fettchemie.* Vf. gibt einen kritischen Bericht über die Fortschritte des Jahres 1903. (Z. f. angew. Ch. **17**. 810—15. 17/6. 866—74. 24/6. 917—26. 1/7.) WOY.

Otto Schmatolla, *Die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen. Die Spaltung der Seifen.* Vf. will neues Material herbeibringen, durch welches bewiesen werden soll, daſs die HEERMANNsche Methode der Gehaltsbest. der Seifen an freiem Alkali (Chem.-Ztg. **28**. 53; C. **1904**. I. 754) nicht anwendbar ist, und zwar soll der Carbonatgehalt der zur Verseifung dienenden Lauge die Schuld tragen. Das Alkalicarbonat wird bei Ggw. von reichlich Hydroxyd gewissermaſsen mit verseift, und es entstehen Prodd., bei denen zwischen der Base und der Fettsäure ein Rest CO_2 zurückbleibt. Bei den kalt gerührten Seifen befindet sich der ganze Carbonatgehalt der Lauge in dieser Stellung zwischen Fettsäure u. Base, bei den h. bereiteten Seifen bleibt meist ein groſser Teil zurück. Diese Produkte enthalten Alkalicarbonat „unter der Fettsäure", das gegen Phenolphtaleïn nicht ohne weiteres reagiert. Alsdann ist die Aussalzmethode und Titration des freien Alkalis in der klar filtrierten NaCl-Lsg. die einzige zuverlässige Methode. (Chem.-Ztg. **28**. 611 bis 612. 25/6.) WOY.

L. Mathieu, *Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Aldehyde in Getränken.* Zu 100 ccm Wein gibt man in einem Kolben von 120 ccm Fassungsraum 1 g Weinsäure und 30 mg SO_2, letztere in Form einer titrierten Lsg. von Na-Disulfit in fast 20 ccm Fl., schüttelt bis zur gleichmäſsigen Verteilung u. stellt dann bei Zimmertemperatur 4 Stunden ins Finstere. Darauf fügt man, falls es sich um einen Weiſswein handelt, einige Tropfen Stärke und Jodlsg. bis zur deutlichen Bläuung zu, dann sofort etwa 10 ccm Na-Arsenitlsg. u. bestimmt jetzt die gebundene SO_2 nach der Methode HAAS. Bei Rotwein muſs man durch Tüpfelung feststellen, daſs Jod im Überschuſs vorhanden ist. Sonst verfährt man ebenso. Sollte ein Wein ausnahmsweise mehr als 10 mg Aldehyde in 100 ccm enthalten, so gibt man mehr SO_2 zu, von Weinen mit sehr wenig Aldehyden verwendet man 200 ccm. Mit technischem A. hergestellte Branntweine enthalten nur geringe Mengen Aldehyde, gewisse Gärungsbranntweine dagegen mehr als 0,1 g in 100 ccm. In letzterem Falle gibt man zu 100 ccm Branntwein 2 g Weinsäure und etwa 400 mg SO_2 in Form einer konz. Lsg. von Na-Disulfit, fällt das Kölbchen mit W. voll u. verfährt sonst wie oben. Die erhaltene Menge $BaSO_4 \times 1{,}884$ = Gesamtmenge Aldehyd als Äthylaldehyd berechnet. Der zu erwartende Fehler dieser Methode liegt unter 0,4 mg für 100 ccm Fl. (Rev. intern. falsific. **17**. 43—45. März—April. Beaune. Côte d'Or. Önolog. Station v. Burgund.) WOY.

Heinrich Rosin, *Über eine Reaktion im Harn bei der Behandlung mit Resorcin.* Bemerkung zur Mitteilung von RUDOLF u. OSKAR ADLER. Gegenüber den Angaben der Herren ADLER (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 206; C. **1904**. I. 1109), daſs salpetrige S. mit Resorcin eine ähnliche Farbenrk. liefert wie Fruchtzucker, weist Vf. darauf hin, daſs mit der von ihm vorgeschlagenen Verschärfung der SELIWANOFF-schen Probe durch Verwandlung in eine Spektralrk. (Ztschr. f. physiol. Ch. **38**. 555;

C. 1903. II. 262) eine sichere Erkennung des Fruchtzuckers möglich ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 549. 26/5. [26/4.] Berlin.) NEUBERG.

Renault, *Zum Nachweis von Eiweifs in sauren Harnen nach Alkalisierung.* Bei der Prüfung eines Harns auf Eiweifs können harnsaure und oxalsaure Salze bei Zusatz von Essigsäure Trübungen veranlassen, welche die Erkennung geringer Mengen Eiweifs unsicher machen können. In diesem Falle macht Vf. den Harn durch tropfenweisen Zusatz einer gesättigten Lsg. Na-Dicarbonat alkalisch, filtriert und stellt die Prüfung auf Eiweifs in diesem Filtrate an. (Ann. Chim. anal. appl. 9. 212—14. 15/6.) WOY.

Andrea Archetti, *Zur Ermittlung des Phenokolls in Vergiftungsfällen.* MOSSO hat behauptet, dafs Phenokoll, d. h. Aminoaceto-p-phenetidin unverändert aus dem Organismus durch den *Harn* ausgeschieden wird, Vf. hat durch Verss. an Kaninchen und an sich selbst gefunden, dafs es im Sinne der Gleichung:

$$OC_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NHCO \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 2H_2O = C_6H_4 \cdot OH \cdot NH_2 + CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH + C_2H_5OH$$

zers. wird. So gibt der Harn mit Fe_2Cl_6 eine violette Färbung, die dem Phenokoll nicht, wohl aber dem p-Aminophenol zukommt. Dieses wurde in der Ä.-Ausschüttelung aus alkal. Lsg. direkt nachgewiesen. Der Abdampfrückstand des Ä. gibt mit Fe_2Cl_6 eine blaue Färbung, mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ eine der des Strychnins ähnliche Violettfärbung, die beim gelinden Erwärmen in blau und in grün übergeht, mit Bromw. eine violette, mit HNO_3 eine rosenrote Farbe. Nach dem Verdampfen der HNO_3-Lsg. bleibt ein durch KOH unveränderlicher gelber Rückstand. Die durch Ä. erschöpfte alkal. Fl. gibt an Chlf. nichts mehr ab. In ihr ist Glykokoll nachweisbar durch die Rotfärbung mit Fe_2Cl_6. Sie gibt mit $CuSO_4$ u. KOH eine wasserblaue Fl., reagiert dagegen mit Bromw. und mit $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ nicht. Die gleiche Spaltung wie im Organismus findet auch durch 2stünd. Erhitzen des Phenokollhydrats mit HCl am Rückflufskühler statt. Bei einer starken Vergiftung wurde das wichtigste Spaltungsprod., das p-Aminophenol, in gröfserer Menge in den Organen, nur in kleiner Menge im Harn gefunden. (Chem.-Ztg. 28. 597—98. 22/6. Nova.) WOY.

H. Wislicenus, *Versuche zur Gerbstoffbestimmung ohne Hautpulver.* Die Anforderungen der Praxis an die Gerbmaterialanalyse scheinen einstweilen die Grenzen des Möglichen überschritten zu haben. Namentlich dürfte die Hauptschwierigkeit der Analyse in den Eigentümlichkeiten des Hautpulvers als quantitatives Reagens zu sehen sein. Es ist deshalb schon mehrfach versucht worden, ein geeignetes Ersatzmittel für das Hautpulver zu finden, bisher jedoch ohne Erfolg. Vf. glaubt nunmehr in einer besonderen Art Tonerdehydrat das Gesuchte gefunden zu haben. Zur Darst. des Tonerdehydrats trägt man etwa 100 g Aluminiumgries, der auf etwa 1 mm Korngröfse abgesiebt ist, in 5%ige wss. NaOH ein, gielst nach wenigen Minuten die schmutzige Lauge ab, spült die Metallm. kräftig mit W. aus, wiederholt dann die Anätzung mit etwas dünnerer NaOH, wäscht wieder und setzt schliefslich dem letzten Waschw. geringe Mengen konz. Sublimatlsg. zu. Man schwenkt die M. mit dem entstehenden grauen Schlamm kurz durch, spült nochmals kräftig, beseitigt das festanhaftende W. mit Waschalkohol u. Ä. u. gibt schliefslich die dem Al etwa gleiche Menge W. zu. Alsbald bildet sich poröses, trocken erscheinendes, feinstpulveriges Al-Hydroxyd, das durch ein feines Sieb abgesiebt wird. Der kalkig aussehende Rückstand wird durch etwas NaOH und Sublimat reaktiviert und liefert neue Mengen des Hydroxyds. Dieses $Al_2(OH)_6$ verliert bei

105° $2H_2O$, das letzte H_2O erst bei scharfem Glühen. Hydrat und Oxyd sind sehr hygroskopisch. Bei starkem Glühen wird die Hygroskopizität des Oxyds geringer, ohne daſs die Absorptionsfähigkeit schwindet. Hierdurch werden auch die im Präparat verbleibenden geringen Mengen Quecksilber (0,18%) verjagt.

Das Hydroxyd, ebenso das aus ihm durch Glühen erhaltene Oxyd, nehmen aus wss. Lsg. alle Gerbstoffe sehr rasch bis zum völligen Verschwinden der Eisenrk. auf. Gallussäure wird auch aufgenommen, ist aber bis auf einen minimalen Rest durch k. W. wieder auswaschbar, ebenso Zucker, während die aufgenommenen Gerbstoffe weder durch k., noch durch h. W. aus den Pulvern herauswaschbar sind. Man trägt in 100 oder 50 ccm des vom KOCHschen App. gelieferten Auszuges oder der Extraktlsg. 2,5—3 g des hydratischen oder 2—2,5 g des oxydischen Substrats portionsweise ein, schüttelt mehrmals gut durch und läſst dann einige Stunden stehen. Hat man gut ausgeglühtes Oxyd exsikkatortrocken im geschlossenen Wägegläschen genau gewogen, so filtriert man am Saugfilter durch ein im Wägegläschen bei 105° getrocknetes gewogenes Filter, trocknet und wägt. Die Gewichtszunahme entspricht direkt der „gerbenden Substanz“. Oder man erhält diese durch vorsichtiges Ausbrennen der getrockneten M. bis zum schneeweiſsen Aussehen, das jedoch nur in flacher Schicht in Schälchen erfolgen darf, da sonst starke Verstäubung eintritt. Das Tonerdeoxyd läſst sich durch Glühen wieder gebrauchsfähig machen.

Vergleichende Unterss. mit Hautpulver haben bei Tannin und Kastanienextrakt gut übereinstimmende Vergleichswerte ergeben. Bei Fichtenlohe zeigten sich groſse, bei Eichenlohe und -holz geringere Abweichungen. Doch glaubt Vf., daſs der in Abzug zu bringende „Hautfaktor“ gewöhnlich zu hoch gefunden wird, weil die Löslichkeit des Hautpulvers in reinem W. höher ist, als bei Ggw. von Gerbstoffen. Gallussäure brachte geringe Mengen Tonerde in Lsg., wenn nicht frisch ausgeglühtes, sondern partiell hydratisiertes Prod. angewendet wurde. Parallelverss. stimmten für das gleiche Gerbmaterial gut überein. Die Verss. werden fortgesetzt. (Z. f. angew. Ch. **17**. 801—10. 17/6. Tharandt. Chem. Inst. d. Forstakademie.) WOY.

Technische Chemie.

G. Meyer, *Industrie der chemischen, pharmaceutischen und dergl. Präparate.* Nach einleitenden Vorbemerkungen berichtet Vf. über die Entwicklung und den heutigen Stand dieser Industrie in Deutschland. (Handbuch der Wirtschaftskunde Deutschlands **3**. 503—8. 1903. Aachen.) VOLLAND.

Wm. F. Morse, *Nutzbarmachung und Beseitigung städtischer Abgänge.* Vf. bespricht Art und Menge der von einem städtischen Gemeinwesen zu erwartenden Abgänge unter Ausschluſs der Fäkalien und des Straſsenreinigungswassers. Von den Methoden ihrer Beseitigung wird die Verbrennung einer eingehenden, durch Abb. erläuterten Besprechung unterzogen. (Journ. Franklin Inst. **79**. 401—23. Juni 1904. [18/11. 1903] New-York.) WOY.

E. Goldsmith, *Schwefelwasserstoff, seine Verwendung und Gefährlichkeit.* Eine Schilderung der Eigenschaften u. der Verwendung des Schwefelwasserstoffs in der Chemie u. chem. Industrie. Bezüglich der gesundheitlichen Nachteile durch das Gas weist Vf. besonders darauf hin, daſs er Fälle zu beobachten Gelegenheit hatte, in denen es das Carbondisulfid verunreinigte. Es gelangte bei der Fabrikation in letzteres, wenn der verwendete Schwefel feucht war, u. fehlte infolgedessen, wenn derselbe zunächst sorgfältig getrocknet wurde. Arbeiter, die unvorsichtigerweise

den Kopf in die Gaskammer gesteckt hatten, wurden für mehrere Tage blind, erlitten heftige Schmerzen und wiesen eine Trübung der Hornhaut und Rötung der Conjunctiva auf. Gleichzeitig klagten sie über starkes Tränen, Kopfschmerzen und allgemeines Übelbefinden. Nach einigen Tagen stellte sich die Sehkraft in jedem Falle wieder ein. Reiner Schwefelkohlenstoff verursachte derartige Leiden nicht. (Journ. Franklin Inst. **157**. 455—62.) ETZOLD.

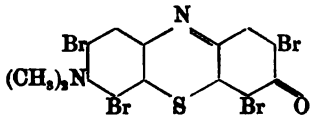
J. K. H. Inglis, *Der Verlust an Stickstoff im Kammerprozeſs.* Auf Anregung Sir W. RAMSAYs untersuchte Vf. diese noch wenig aufgeklärte Frage mit Hilfe der fraktionierten Dest. verflüssigter Gase. N_2O, CO_2, SO_2, NO_2 und H_2SO_4-Dampf lassen sich durch Abkühlen auf —185° mit fl. Luft kondensieren und von N und O trennen, die Menge NO muſs aus dem Dampfdruck bei der betreffenden Temperatur berechnet werden. Vf. erhielt 4 Fraktionen: 1. N + NO, 2. N_2O + CO_2, 3. SO_2 und 4. NO_2 + H_2SO_4, Fraktionen 1—3 wurden gemessen und dann wie gewöhnlich analysiert, in 4. wurde H_2SO_4 mittels $Ba(OH)_2$ als $BaSO_4$ bestimmt und aus der totalen Menge $Ba(OH)_2$ und der für $BaSO_4$ verbrauchten die Menge NO_2 berechnet. Die Resultate sind folgende: Der Totalstickstoffverlust betrug 3% des verbrannten Schwefels. Die abziehenden Gase enthielten 0,002% Stickoxydul (der „chemische“ Stickstoffverlust, soweit er N_2O betrifft, wäre daher zu vernachlässigen); SO_2 konnte zu 0,02% gefunden werden. CO_2 wurde gleich der in der Luft gewöhnlich vorkommenden Menge zu 0,05% gefunden. Der mit abziehende Anteil an Schwefelsäure scheint wechselnd zu sein, er betrug etwa 0,008 g für 10 l Gas; die Totalmenge an NO betrug unter Zugrundelegung obengenannter Berechnung 0,04%; am schwierigsten war Stickstoffperoxyd zu bestimmen, da es Hg angreift: es machte etwa 0,03% der abziehenden Gase aus. Der Gesamtstickstoffverlust betrug rund 0,1%, 70% davon (NO + NO_2 in den abziehenden Gasen) hängen von der Wirksamkeit des GAY-LUSSAC-Turmes ab, sind also „mechanischer“ Verlust. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 643—45. 30/6. [6/6.] London.) BLOCH.

O. Heller, *Die Seifenindustrie.* Nach Erklärungen allgemeiner Art und einem geschichtlichen Rückblick berichtet Vf. über Charakter, geographische Verbreitung und Umfang der Industrie, über Herstellungsverff. und Arten der Seife, über die Gewinnung von Nebenprodd. u. Verwendung der Seifen, und erwähnt schlieſslich die volkswirtschaftliche Bedeutung der Seifenindustrie. (Handbuch der Wirtschaftskunde Deutschlands **3**. 539—49. 1903. Berlin.) VOLLAND.

A. Bolis, *Über die Verwendung der Melasse als Futtermittel.* Vf. spricht zunächst der Torfmelasse jeden Nährwert ab, da sie weder Proteïn, noch Fett enthält, streift dann die Mischungen der Melasse mit Kraftfuttermitteln und kommt schlieſslich auf die Blutmelasse zu sprechen. Ein Prod. einer italienischen Fabrik hatte 19,37% Rohproteïn, 17% verdauliches Proteïn, 3,40% Fett, 4,70% W., 13,90% Asche, 11,20% Zellulose, 9,80% Saccharose, 15,20% Pentose u. Pentosane. (Chem.-Ztg. **28**. 620. 29/6. Mailand.) WOY.

R. Gnehm u. **F. Kaufler**, *Zur Kenntnis des Immedialreinblaus.* Das *Immedialreinblau* ist ein nach dem DRP. 134947 der Firma CASSELLA & Co. durch Schmelzen von p-Dimethylamino-p-oxydiphenylamin mit Schwefel und Schwefelnatrium hergestellter Farbstoff. Zur Reinigung des technischen Prod. wurde die Farbstoffpaste mit 10%ig. HCl versetzt, worauf das grünliche Chlorhydrat des Leukofarbstoffs ausfiel; der Leukokörper wurde dann in verd. Lauge suspendiert und in der Wärme mit Luft oxydiert, darauf filtriert und mit verd. HCl und h. W. gewaschen. Aus dem so gereinigten Farbstoff kann man durch gleichzeitige Oxy-

dation und Bromierung ein kristallinisches Abbauprod. gewinnen. Man erhitzt 7 g Immedialreinblau, 20 g Kaliumbromat, 25 ccm W. und 25 ccm 10%ig. HBr 4 Stdn. im Rohr auf 115—125°. Darauf bringt man den Rohrinhalt in viel W. und kristallisiert das Ungelöste aus Nitrobenzol um. Man erhält violette Prismen, denen nach Analyse und Molekulargewichtsbest. die Zus. $C_{14}H_8ON_2SBr_4$ zuzuschreiben ist. Die Konstitution ist durch die nebenstehende Formel eines *Tetrabrommethylenvioletts* auszudrücken. Die Verb. enthält nämlich zwei Methylgruppen, ist gegen Essigsäureanhydrid beständig u. wird von Alkalien nicht gelöst. Man muſs daher annehmen, daſs sie weder Amino-, noch Hydroxylgruppen enthält, und daſs der Schwefel an der Ringbildung teilnimmt. Durch $SnCl_2$ + Eg. läſst sich die Verb. zu einem alkalil. Leukokörper reduzieren; die Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Reduktionsmitteln führt zu einem farblosen Leukoacetylderivat. Das Tetrabrommethylenviolett löst sich in Nitrobenzol, h. Eg. und Anisol ziemlich leicht mit rotvioletter Farbe, die amylalkoh. Lsg. wird durch alkoh. Kali blau mit roter Fluoreszenz; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist blau.



Beim Kochen von Immedialreinblau mit $NaClO_3$ + HCl wurde eine braune, amorphe Säure erhalten; beim 4stünd. Erhitzen im Rohre auf 130° entstand Tetrachlorchinon. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2617—23. 9/7. [17/6.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

K. Demeler, *Über einige weniger gebräuchliche photographische Druckverfahren, z. B. Gummi- und Pigmentdruck, Ozotypie, Kallitypie, Katatypie etc.* In dem auf der Wanderversammlung des Rheinischen Bezirksvereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrag bespricht Vf. einige weniger bekannte photographische Druckverff., welche nicht auf die Lichtempfindlichkeit der Silbersalze, sondern anderer Salze zurückzuführen sind, z. B. Dichromate, Ferrisalze, Diazoverbb. etc. (Z. f. angew. Ch. **17**. 849—54. 24/6. [1/2.*].) WOY.

Gustavus D. Hinrichs, *Zur Chemie der fossilen Kohlen.* DONATH und BRÄUNLICH sind in ihrer Arbeit (Chem.-Ztg. **28**. 180; C. **1904**. I. 1032) zu wichtigen Unterscheidungsmerkmalen fossiler Kohlen gekommen. Gleiche Schlüsse, wenn auch auf ganz anderem, chemischem Wege, zog schon MOHR in seiner „Geschichte der Erde" 1866, Seite 82—142. Auch Vf. hat auf gleichem Gebiete gearbeitet (Z. f. anal. Ch. **1869**. 132; Verh. geol. Reichsanst. Wien **1869**. Nr. 4) und sich der MOHRschen Ansicht angeschlossen, die sonst ziemlich unbekannt geblieben zu sein scheint. (Chem.-Ztg. **28**. 593—94. 22/6. St. Louis Univ.) WOY.

E. J. Constam u. **R. Rougeot**, *Über die Ermittlung des Gehalts an Bindemittel bei Steinkohlenbriketts.* Das zur Brikettherst. verwendete Bindemittel ist hauptsächlich halbweiches Steinkohlenteerpech. Vff. haben 33 verschiedene halbweiche Peche eingehender untersucht. Diese hatten Erweichungstemperatur 40—62,5°. F. 48 bis 69°, Verkohlungsrückstand 25,5—53,0%, Asche 0,14—0,54%, einmal 0,81%, einmal 2,54%, CS_2-Extrakt: 60,4—91,2%. Je löslicher ein Pech in CS_2 war, desto plastischer erwies es sich in der Wärme, und desto geeigneter ist es zur Brikettfabrikation. Da jedoch die CS_2-Substanz in sehr weiten Grenzen schwankt, so ist es nicht angängig, aus dem ermittelten Extraktgehalte eines Briketts einen Rückschluſs auf seinen Pechgehalt zu zielen. Im Durchschnitt hatten die untersuchten Peche 76,3% in CS_2-l. Extrakt. Da allgemein ein gutes Steinkohlenbrikett nicht weniger als 7% Pech enthalten soll, so muſs es unter Zugrundelegung des obigen mittleren Wertes 5,34% Extrakt ergeben. Vff. beurteilen Briketts, die weniger als 5% CS_2-

Extrakt geben, als solche, die einen ungenügenden Pechzusatz bekommen haben. Bei Briketts aus Fettkohlen gibt die Feinkohle allein schon bis 0,7% an CS_2 ab, ungefähr 1% Pech entsprechend. Bei ihnen genügt aber auch ein geringerer Pechzusatz zur Erzielung genügender Festigkeit. Druckfestigkeitsprüfungen standen mit der Höhe des CS_2-Extraktes in Übereinstimmung. (Z. f. angew. Ch. **17**. 845—48. 24/6. [30/3]. Zürich. Thermochem. Lab. des eidgen. Polytechnikums.) Woy.

Richard Kissling, *Erdölindustrie.* Bericht über das Jahr 1903. (Chem.-Ztg. **28**. 541—44. 8/6.) Woy.

Louis W. Dupré, *Aus der Praxis der Explosivtechnik.* Vf. berichtet über einige beim Mischen der Materialien üblichen Arbeitsweisen, sowie über das Formen und Trocknen der Sprengstoffe. (Chem-Ztg. **28**. 594—95. 22/6. und 619—20. 29/6.) Woy.

Edgar Odernheimer, *Über Reinigung mifsfarbiger Perlen.* Der Wert einer Perle wird neben der Gröfse und Form hauptsächlich durch den Glanz und die Reinheit der Farbe bedingt. Vf. erhielt den Auftrag, kleine halbierte Perlen, die gelblich gefärbt waren, von dieser Farbe zu befreien. Es zeigte sich, dafs der gelbe Farbstoff hauptsächlich in der Mitte der Perle seinen Sitz hatte. Die Beseitigung des Farbstoffs gelang, indem man die Perlen mit der glänzenden Seite in Paraffin oder Wachs eindrückte und die Rückseite unter steter Beobachtung der fortschreitenden Lsg. mit S. betupfte, bis der innere gefärbte Kern herausgelöst ist. Konz. HNO_3 wirkten am raschesten auf die Zerstörung des Farbstoffs ein, was vielleicht auf eine organische Natur des gelben Farbstoffs hinweist. (Chem.-Ztg. **28**. 621. 29/6.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 6b. Nr. 152573 vom 19/4. 1903. [1/7. 1904].

Emil Pafsburg, Berlin, *Verfahren zum Abscheiden der leicht flüchtigen Produkte aus Spiritus oder vergorener Maische.* Um eine sichere und schnelle Abscheidung der leichtflüchtigen Aldehyde von dem schwerer sd. Äthylalkohol aus Spiritus oder vergorener Maische zu erzielen, wird der Spiritus oder die Maische in einem geschlossenen Gefäfs über ihren Kp. erhitzt und sodann in einem Verdampfgefäfs ohne jede Wärmezufuhr derart zur Verdampfung gebracht, dafs im wesentlichen nur die Vorlaufsprodd. entweichen und die schwerer flüchtigen Bestandteile des Spiritus, bezw. der Maische durch die der Verdampfung entsprechende Wärmeentziehung kondensiert und isoliert werden. Diese Verdampfung wird vorteilhaft dadurch bewirkt, dafs man das zu reinigende Spiritusgemisch, bezw. die Maische im Verdampfer entweder in dünnen Schichten herabrieseln läfst oder es darin durch eine geeignete Vorrichtung zerstäubt, weil bei dieser feinen Verteilung die zu verdampfenden Stoffe den geringsten Widerstand zu ihrer Verflüchtigung finden und sich am leichtesten von dem in feiner Verteilung vorhandenen Äthylalkohol, diesem Wärme entziehend, trennen können. Der abgekühlte Spiritus wird von neuem in den Überhitzer geleitet u. s. f., während eine Vakuumpumpe die Aldehyddämpfe mit etwas Alkoholdampf aus dem Verdampfer durch einen Kondensator saugt.

Kl. 8m. Nr. 152907 vom 5/4. 1902. [30/6. 1904].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Indigohydrosulfitküpen.* Durch Zusatz von Ammoniaksalzen während des Färbeprozesses oder auch unmittelbar vor dem Eintauchen der Faser in die Küpe zu den üblichen, unter Beigabe von Leim, Stärke, Gummi oder Proteïnstoffen hergestellten *Indigohydrosulfitküpen* (Kali-, Natron- oder Kalkküpe) ist die Möglichkeit gegeben, in schwach ammoniak-alkal. Küpe von bisher unerreichter Haltbarkeit sehr dunkle und walkechte Nuancen zu erzielen.

Kl. 12h. Nr. 152805 vom 4/9. 1901. [4/7. 1904].

Harry Pauling, Brandau (Böhmen), *Verfahren und Apparat zum Behandeln von Gasen, Gasgemischen, Dämpfen u. s. w. mittels des elektrischen Funkens.* Zum Behandeln von Gasen und Dämpfen mittels des elektrischen Funkens, z. B. zwecks Erzeugung von Salpetersäure aus feuchter Luft, hat man bereits vorgeschlagen, den elektrischen Funken zwischen zwei Elektroden überspringen zu lassen und durch die eine derselben die zu behandelnden Gase, Luft etc. in den überspringenden Funken hineinzublasen, bezw. durch die andere aus dem App. abzusaugen (vgl. Pat. 88 320; Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. R. 881). Zwecks Verbesserung dieses Verf. verwendet man nun als positive Elektrode eine solche in Form einer Spitze, als negative eine solche in Plattenform, wodurch das Überspringen der Funken in Form eines Kegels erfolgt, dessen Basis gegen die Platte gekehrt ist, und dessen Spitze in der als Elektrode dienenden Spitze liegt. Das Einblasen der zu behandelnden Gase erfolgt durch diese Spitze in Richtung der Achse dieses so gebildeten Funkenkegels. — Das Abführen der Gase findet nach vollendeter Behandlung durch die mit entsprechenden Durchbohrungen versehene plattenförmige Elektrode statt. Auf diese Weise wird erreicht, daſs der Weg des gröſsten Teiles des Gases mit der Funkenbahn zusammenfällt, und daher eine sehr intensive und gründliche Zers. des Gases stattfindet.

Kl. 53e. Nr. 152983 vom 3/1. 1902. [22/6. 1904].

F. Baumann, Flensburg, *Verfahren zur Herstellung einer der Frauenmilch ähnlichen Säuglingsnahrung aus Kuhmilch.* Die Kuhmilch hat im Verhältnis zur Muttermilch fast die gleichen Fettbestandteile, weniger Zucker, jedoch etwa doppelt soviel Eiweiſs u. Salzteile. Um daher Kuhmilch zu einer Säuglingsnahrung zu verändern, wird erst durch Schleudern Rahm und Magermilch getrennt und hierdurch gleichzeitig von etwaigen Verunreinigungen befreit. Danach schüttet man etwa zur Hälfte der Magermilch so viel W. u. Milchzucker hinzu, bis der Gehalt an Eiweiſs, Zucker und Salzen der Muttermilch möglichst gleicht. Jetzt weicht aber noch das Eiweiſs in seiner Zus. erheblich von der Muttermilch ab, die viel weniger gequollene Eiweiſsstoffe (Kaseïn), aber mehr gelöste Eiweiſsstoffe (Albumin) enthält. Daher wird nun durch eiweiſslösende Fermente, wie *Papayotin* oder dergl., Kaseïn gelöst, welches bei etwa 40° in solcher Stärke angewendet wird, daſs etwa in 50 Minuten genügend Albumin in der Magermilch vorhanden ist. Zu der so verd. und peptonisierten Magermilch wird dann der ganze abgeschleuderte Rahm wieder hinzugefügt.

Kl. 53i. Nr. 152380 vom 18/4. 1903. [9/6. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 98177 vom 11/7. 97.;

vgl. die früheren Zus.-Pat. 99092. 99093 u. 99094; C. **98**. II. 878 u. 1039.)

Bauer & Co., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kaseïn und anderen Eiweiſspräparaten.* Um ein in kaltem W. zwar aufquellbares, aber nicht l. und daher auch nicht schmeckendes Präparat zu erhalten, werden an Stelle der glycerinphos-

phorsauren Salze Salze der *fettsäuresubstituierten Glycerinphosphorsäuren*, z. B. der *Mono-* u. *Distearylglycerinphosphorsäure* (HUNDESHAGEN, Journ. f. prakt. Chem. [2] **28**. 240), ferner die auf analoge Weise darstellbaren *Palmitylglycerinphosphorsäuren* und *Oleylglycerinphosphorsäuren* verwendet.

Kl. 53i. Nr. 152450 vom 18/4. 1903. [10/6. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 98177 vom 11/7. 97.; vgl. vorstehend.)

Bauer & Co., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Kaseïn- und anderen Eiweifspräparaten.* Zu gleichem Zweck wie vorstehend werden an Stelle der glycerinphosphorsauren Salze *mannitphosphorsaure Salze* (PORTES et PRUNIER, Journal de Pharmacie et de Chim. [6] **15**. 457, und CARRÉ, C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. [1903] 306) oder die isomeren *dulcitphosphorsauren* und *sorbitphosphorsauren Salze* auf animalisches oder vegetabilisches Kaseïn oder Alkalialbuminate zur Einw. gebracht.

Kl. 53k. Nr. 153011 vom 29/3. 1903. [25/6. 1904].

Carl Pataky, Berlin, *Verfahren flüssige und pastenförmige Stoffe, insbesondere Nahrungsmittel in eine poröse und trockene, dabei aber eine schnelle Lösung gestattende Dauerform zu bringen.* Die in Pastenform übergeführten Stoffe werden zuerst mit Luft oder irgend einem anderen indifferenten Gase innig gemischt, sodann in beliebige Formen gebracht, darauf zwecks B. einer voluminösen, porösen M. in einem Vakuumapparat einer Luftverdünnung ausgesetzt und endlich zur Erhaltung der gegebenen Form im Vakuumapparat unter Wärmezufuhr getrocknet.

Kl. 57b. Nr. 151996 vom 5/11. 1902. [30/5. 1904].

Karl Kieser, Elberfeld, *Verfahren zur Sensibilisierung photographischer Emulsionen mit Farbstoffen.* Um organische Farbstoffe als optische Sensibilisatoren für Silbersalze verwenden zu können, mufs das Silbersalzkorn selbst von dem Farbstoff angefärbt sein. Um dies zu erreichen, werden nun die lichtempfindlichen Salze aufserhalb des Substrates angefärbt und dann erst emulgiert.

Kl. 80b. Nr. 151949 vom 3/3. 1903. [26/5. 1904].

Byron Eldred, Boston (V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von trockenem, gelöschtem Kalk.* Kalk, der mit einer gröfseren Menge W., als zur Überführung in Hydroxyd notwendig ist, gelöscht ist, wird mit so viel, event. teilweise gelöschtem Ätzkalk versetzt, dafs das im Überschufs vorhandene W. von dem zugefügten Ätzkalk unter B. eines trockenen Kalkhydratpulvers gebunden wird.

Kl. 80b. Nr. 153056 vom 5/5. 1901. [25/6. 1904].

Carl von Forell, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung von Schlackenzement.* Etwa 50% Kalk enthaltende, in bekannter Weise, z. B. durch Einlassen der fl. Schlacke in W. gekörnte Schlacke (*Schlackensand*) wird in einem Brennofen bis zur Sintertemperatur erhitzt und das gesinterte Gut, z. B. durch Besprengen mit W., abgekühlt und gemahlen.

Kl. 85c. Nr. 152167 vom 28/11. 1900. [21/5. 1904].

Gebrüder von Niessen, Berlin, *Reinigung von Zuckerfabrikabwässern durch Gärung.* Um die bekannte Reinigung der Zuckerfabrikabwässer durch Gärung intensiver zu gestalten, wird den von den übrigen Abwässern getrennt aufgesammelten Schnitzelpreis- u. Schwemmwässern zwecks Erhöhung der Gärfähigkeit Scheideschlamm zugesetzt, wobei letzterer gleichzeitig aus dem kompakten in einen schwammigen, tufsteinartigen Zustand übergeführt wird, in welcher Form er am

Schluſs der Campagne leicht abtrocknet, leicht abgefahren und auf den Feldern verteilt werden kann.

Kl. 89e. Nr. 152591 vom 13/2. 1902. [11/6. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 124430 vom 27/10. 1900; vgl. C. **1901**. II. 1244.)

Botho Schwerin, Wildenhoff (Ostpr.), *Verfahren der Extraktion von Zucker mittels Elektrisität.* Die gleiche eiweiſsabspaltende Wirkung wie bei dem Verf. des Pat. 148971 (vgl. C. **1904**. I. 1117) mittels Kohle wird nun erzielt, wenn man die Fl. am negativen Pol durch eine Schicht von Oxyden der Erdmetalle oder von alkal. Erden oder deren Hydraten flieſsen läſst. Als sehr geeignet hat sich *Magnesiahydrat* erwiesen.

Bibliographie.

Arendt, R., Leitfaden für den Unterricht in der Chemie und Mineralogie. 9. Auflage, bearbeitet von **L. Doermer**. Hamburg 1904. 8. VIII und 130 SS. mit 1 Farbendrucktafel und 134 Abbildungen. Leinenband. Mark 1,50.

Behrend, R. C., und **Krühn, W.**, Kompendium der qualitativen Analyse. Berlin 1904. 8. 132 SS. Leinenband. Mark 3.

Berzelius, J., Reseanteckningar. Utgifna af K. Svenska Vetenskaps-Akademien genom **H. G. Söderbaum**. Stockholm 1903. 8. VIII u. 431 pg. mit 1 Bildnis. Mark 7,50.

Borgman, J., Die Rotlederfabrikation. Praktisches Handbuch für die gesamte Lederindustrie. Bearbeitet von **O. Krahner**. (2 Teile.) Teil I: Die Unterlederfabrikation. Berlin 1904. gr. 8. mit 43 Abbildungen. Mark 12.

Fischer, B., Lehrbuch der Chemie für Pharmazeuten, mit besonderer Berücksichtigung der Vorbereitung zum Gehilfenexamen. 5., vermehrte Auflage. Stuttgart 1904. gr. 8. XVI und 658 SS. mit 115 Holzschnitten. Mark 15.

Hasterlik, A., Unsere Lebensmittel. Anleitung zur Kenntnis der wichtigsten Nahrungs- und Genuſsmittel, deren Vorkommen u. Beschaffenheit in gutem u. schlechtem Zustande, sowie Hinweise auf ihre Verfälschungen. Wien 1904. 8. VIII und 408 SS. mit 3 Abbildungen. Mark 4.

Heise, F., Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse, mit besonderer Berücksichtigung der Schlagwetter- und Kohlenstaubgefahr auf Steinkohlengruben. Berlin 1904. gr. 8. XI und 241 SS. mit 146 Figuren. Leinenband. Mark 7.

Just, A., Die analytischen Reaktionen der technisch wichtigen Elemente. Mit Anhang: Anleitung zur Aufsuchung u. Trennung der Elemente. Wien 1904. 8. VIII und 130 SS. mit 19 Abbildungen. Mark 2.

Luhmann, E., Die Industrie der verdichteten und verflüssigten Gase. Wien 1904. 8. VIII und 312 SS. mit 70 Abbildungen. Mark 4.

Meyer, H., Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen. 2., vermehrte u. umgearbeitete Auflage. Berlin 1904. 8. mit Figuren. Leinenband. Mark 5.

Müther, A., Tabellen der Schmelzpunkte der Hydrazone und Osazone der Zuckerarten u. der Hydrazide der mit der Zuckergruppe zusammenhängenden Säuren, mit den betreffenden Literaturangaben zusammengestellt. Göttingen 1903. 3 Tabellen in fol. mit 1 S. Text in-gr. 8. Mark 1.

Schluſs der Redaktion: den 18. Juli 1904.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 25. Juli 1904.

12i. E. 9543. **Ozon, Apparat zur Darstellung von —.** Zus. z. Pat. 120173. William Elworthy, London. 17/10. 1903.

12o. K. 24381. **Kondensationsprodukte, Verfahren zur Darstellung von — aus aliphatischen Aldehyden und negativ substituierten Essigsäuren.** Dr. E. Knoevenagel, Heidelberg. 15/12. 1902.

21f. S. 18805. **Tantalmetall, Verfahren zur Herstellung von Glühlampen mit Glühkörpern aus —.** Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin. 28/11. 1903.

39b. B. 30067. **Kautschukblätter, Verfahren zur Herstellung von dünnen —.** A. Blossier, Paris. 21/9. 1901.

78c. P. 14704. **Schwarzpulver, Verfahren zum Glasieren von —.** Alfred Irénié du Pont, Brandywine Hundred, V. St. A. 2/4. 1903.

39b. G. 18787. **Verblendfarben, Verfahren zur Herstellung von —.** Gogolin-Gorasdzer Kalk- und Zement-Werke, Akt.-Ges., Breslau. 25/8. 1903.

39d. P. 15798. **Raffinadefüllmassen, Verfahren zur Verarbeitung von —;** Zus. z. Pat. 141065. Heinrich Passburg, Moskau. 25/2. 1904.

28. Juli 1904.

12q. G. 18625. **Doppelverbindungen, Verfahren zur Darstellung kristallisierter — von Phenolalkalisalzen mit Phenolen.** Dr. Curt Gentsch, Vohwinkel, Kr. Mettmann. 17/7. 1903.

22b. F. 18283. **1,2,5-Trioxyanthrachinon, Verfahren zur Darstellung von —.** Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 26/11. 1903.

22d. F. 18293. **Baumwollfarbstoff, Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen —;** Zus. z. Anm. F. 18292. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 14/12. 1903.

22e. B. 35524. **Indigofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung neuer Verbindungen von —.** Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 26/10. 1903.

49i. F. 17305. **Bronzepulver, Verfahren zur Erzeugung eines Vorprodukts für —.** Maximilian Joseph Fuchs, Stamford, Grfsch. Fairfield, V. St. A. 23/2. 1903.

53b. S. 17449. **Verschluss, Verfahren zur Herstellung eines aseptischen keimfreien — an Flaschen.** Bernh. Seiffert & Sohn, Chemnitz. 17/1. 1903.

53h. M. 25345. **Speisefett, Verfahren zur Herstellung eines ausschliesslich aus pflanzlichen Stoffen hergestellten — von streichbarer Konsistenz.** Dr. H. Michaelis, Berlin. 21/4. 1904.

89i. W. 21016. **Speisesirup, Verfahren zur Herstellung eines rein schmeckenden — aus Restmelassen der Strontianentzuckerung.** A. Wohl, Charlottenburg und Dr. Alexander Kollrepp, Berlin. 12/8. 1903.

89i. W. 21763. **Speisesirup, Verfahren zur Herstellung eines rein schmeckenden — aus Restmelassen der Strontianentzuckerung;** Zus. z. Anm. W. 21016. A. Wohl, Charlottenburg und Dr. Alexander Kollrepp, Berlin. 18/11. 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

W. Louguinine

Beschreibung der Hauptmethoden,

welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind.

112 S. gross-4., mit 4 Tafeln in Kupferstich u. 21 Textfiguren. 1898.

Preis 10 Mark.

Der Verfasser bietet in diesem Werke eine historische Darstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen, und giebt dann eine eingehende Beschreibung von Berthelot's calorimetrischer Bombe und deren Anwendung. Den Schluß macht eine ausführliche Darlegung der bis jetzt zur Anwendung gebrachten Systeme des Eiscalorimeters.

Recensionen siehe: Zeitschr. f. phys. Chemie u. f. angew. Chemie, Nature, Biedermann's Jahrbuch etc.

Früher erschien in unserem Verlage:

W. Marckwald.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Siedepunkte und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen.

welche bisher erkannt worden sind.

55 Seiten in-8. 1887. Preis 2 Mark.

Wer liefert

Ia. Hektographenmasse

und Tinte für Wiederverkauf?
Offerten unter **Chiffre B 4333 Y** an **Haasenstein & Vogler, Bern** (Schweiz).

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.
58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.
12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.
16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Die chemischen Kräfte.
23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,80.

Die Aggregatzustände des Wassers.
11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,60.

Patentverkauf oder Lizenzerteilung!

Der Inhaber des **D. R. P. No. 113 946**, welches ein **„Verfahren und Vorrichtung zum ununterbrochenen und selbsttätigen Ausscheiden eines in einer Flüssigkeit suspendierten oder gebundenen Körpers"** betrifft, wünscht seine Patentrechte an inländ. Fabrikanten abzutreten bezw. letzteren Lizenz zur Fabrikation zu erteilen u. bittet gefl. Anerbieten an das Patentbureau **Robert R. Schmidt, Inh. Patentanw. Paul Müller, Berlin SW. 46, Königgrätzerstr. 70**, gelangen zu lassen.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11

Zum ermässigten Preise von **9 Mark** (anstatt des Ladenpreises von 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortschreitenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 6. S. 489–576.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Coppalle (A.), Extraktionsapp. 489.

Pozzi-Escot (E.), App. zur Dest. mit Wasserdämpfen 489.

Meyer (C.), Neue Voll- und Meßpipette 489.

Freundler (P.), Abänderung der Pastillenpresse 489.

Mac Coy (H.), Gasentwicklungsapp. 490.

Kob (E.), Rührer 491.

Gerhardt (C.), Gefäfs zur Aufbewahrung von Chlf. 491.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Hahn (O.), Unters. des Gleichgewichtes $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ 491.

Vaubel (W.), Molekulargröfse der Verbb. im festen Zustande und die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung 491.

Tommasi (D.), Umwandlung der thermochemischen Energie in Voltasche Energie oder elektromotorische Kraft 492.

Billitzer (J.), Verss. mit Tropfelektroden 492. — Die doppelte Umkehr des Lippmannschen Phänomens 493.

Haber (F.), Zeitgröfsen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension 493.

Boudouard (O.), Allotrope Umwandlung der Nickelstahle 494.

Carveth (H. R.) u. Fowler (R. E.), Dampfzus. Sättigung durch die Methode des Luftdurchleitens 494.

Pellat (H.), Magnetokathodische Strahlen 494.

Villard (P.), Kathodenstrahlen 494.

Solvay (E.), Koexistenz sehr verschiedener Temperaturen an benachbarten Punkten und die Unmöglichkeit, sie nachzuweisen 494.

Becquerel (J.), Vergleich der Wirkungen, die β- und n-, bezw. α- und n_1-Strahlen auf eine phosphoreszierende Oberfläche ausüben 495.

Salvioni (E.), Subjektive Erscheinungen bei den Verss. mit n-Strahlen 495.

Füchtbauer (Ch.), Freiwillige Erstarrung unterkühlter Fll. 495.

Meyerhoffer (W.), Schmelzintervalle 496.

Thomsen (J.), Verbrennungswärme organischer Verbb. 496.

Guertler (W.), Entglasung 498.

Anorganische Chemie.

Nernst (W.) und Sand (J.), Unterchlorige Säure. Elektromotorisches Verhalten 498.

Sand (J.), Stärke der unterchlorigen Säure 499.

Dawson (H. M.) u. Goodson (E. E.), Perjodide der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle 499.

Scott (A.), DD. des Hydrazinhydrats 499.

Ramsay (W.) u. Soddy (F.), B. von Helium aus Radium 499.

Christomanos (A. C.), Darst. von Phosphortribromid 499.

Smith (W. R.) u. Hora (J. E.), Nichtexistenz des Arsenpentachlorids 500.

Hugot (G.), Einw. von Ammoniakgas auf das Trichlor-, Tribrom- und Trijodarsen 500.

Guinchant und Chrétien, Allotrope Zustände des Antimonsulfids 500.

Müller (W. J.), Passivität der Metalle 501.

Archibald (E. H.), Neubest. des Atomgewichts des Rubidiums 501.

Cameron (F. K.) und Breazeale (J. F.), Calciumsulfat in wss. Lsgg. von Kalium- und Natriumsulfat 501.

Higley (G. O.), Verbb. des Chroms 502.

Abegg (R.) und Cox (A. J.), Chromat, Bichromat und Chromsäure 503.

Trillat (A.), Aktivierender Einfluſs des Albumins bei der Oxydation durch Mangan 504. — Eigenschaften der kolloidalen Organometallsgg. mit Mangan als Basis 504.

Ackroyd (W.), Einw. von Radiumstrahlen auf die Halogenide der Alkalimetalle und analoge, durch Hitze hervorgebrachte Erscheinungen 504.

Ramsay (Sir W.) u. Collie (J. N.), Spektrum der Radiumemanation 504.

Bouty (E.), Dielektrische Kohäsion des gesättigten Quecksilberdampfes und von Mischungen von Quecksilberdampf mit anderen Gasen 504.

Organische Chemie.

Ingle (H.), Die „Jodzahl" ungesättigter organischer Verbb. 504.

Flaecher (F.), Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin 508.

Carré (P.), Saure Glycerophosphate 508.

Marckwald (W.), Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl 508.

Descudé (M.), Einw. von Phosphortrichlorid auf Methanal 509.

Le Sueur (H. R.), α-Oxystearinsäure 509.

Tröger (J.) und Lüning (O.), Chlorierte Acetonitrile 510.

Francesconi (L.) und Bastianini (A.), Hydroxamsäuren 511.

Francesconi (L.) und Cialdea (U.), Gemischte organisch-anorg. Anhydride 511.

Silberrad (O.) und Easterfield (Th. H.), Carboxyglutarsäureäthylester 512.

Patterson (Th. St.), Vergleich der Werte für die Drehungen des Methyl-, Äthyl- und n-Propyltartrats bei verschiedenen Temperaturen 512.

Baugé (G.), Kristallinisches Chromotartrat 512.

Armstrong (E. F.), Geschwindigkeit der durch sucroclastische Enzyme veranlassten Rkk., mit Beziehung auf das Massenwirkungsgesetz 512. — Einfluſs der Reaktionsprod. auf die Geschwindigkeit der von sucroclastischen Enzymen veranlaſsten Rkk. 513.

Armstrong (E. F.) und Caldwell (R. J.), Sucroclastische Wirkung der SS. im Vergleich mit der der Enzyme 514.

Armstrong (H. E.), Enzymwirkung in Beziehung auf die elektrolytische Dissociationshypothese und die Erscheinungen der Lebenstätigkeit 515.

Ehrlich (F.), Isoleucin 515.

Rudorf (G.), Innere Reibung von Lsgg. 515.

Korndörfer (G.), Isokreatinin 516.

Kauffmann (H.) und Beisswenger (A.), Fluoreszenz. Ringsystem des Benzols 516.

Mohr (E.), Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen 517.

Hartley (P.) u. Cohen (J. B.), Nitrierungsprodd. der isomeren Dichlorbenzole 518.

Warunis (Th. St.) u. Sachs (F.), ω-Cyandimethylanilin 518.

Busch (M.), Verhalten magnesiumorganischer Verbb. zu Benzylidenanilin 519.

Dixon (A. E.), Caproylthiocarbimid 519.

Becker (W.) und Meyer (J.), Einw. von Selenwasserstoff auf Nitrile 520.

v. Braun (J.), Darst. trialkylierter Amidine 520.

Kauffmann (H.) und Beisswenger (A.), 3-Aminophtalanil 522.

Stobbe (H.), Kohlmann (P.) und Naßun (Ph.), Triarylbutadiëndicarbonsäuren 522.

Stobbe (H.) und v. Vigier (V.), B. stereoisomerer Butandicarbonsäuren bei der Reduktion von Butadiëndicarbonsäuren 523.

Tilden (W. A.), Einw. von Nitrosylchlorid auf Pinen 524.

Thoms (H.), Maticoöl 524. — Konstitution des Petersilienapiols und Dillapiols 525.

Tschirch (A.) und Saal (O.), Harze der Elemigruppe 526. — Colophonia-Elemi 526. — Tacamahaca-Elemi 526. — Echtes Tacamahac des Handels 527.

Harries (C.), Reuter (F.), Müller (G. H.) und Langheld (K.), Abbau des Parakautschuks mittels Ozon 528.

Lauth (Ch.), Alkaliechte Triphenylmethanfarbstoffe 528.

Mackenzie (J. E.) u. Joseph (A. F.), Einw. von Natriummethylat und seiner Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzylidenchlorid 529.

Dilthey (W.) und Last (E.), Einw. von Arylmagnesiumhaloiden auf Dicarbonsäuren 529.

Haller (A.) und Guyot (A.), Synthesen in der Anthracenreihe 529. — γ-Triphenyldihydroanthracen und Derivv. 529.

Waliaschko (N.), Robinin 530.

Hill (H. B.) und Russe (F. W.), Optische Isomere der β-Dihydrofurfuran-α, α'-dicarbonsäure 530.

Pictet (A.), Steinmann (A.), Long (G.) und Rudstein (S.), Pyrogene Umlagerungen in der Pyrrolreihe 531.
Bülow(C.) u. Sautermeister(C.), N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester als Muttersubstanz für die Darst. von N-Bis-[Pyrrolderivv.] 532.
Khotinsky (E.) u. Pictet (A.), Bromderivv. der Pyrrol-α-carbonsäure und der N-Methylpyrrol-α-carbonsäure 532.
Stollé (R.) und Stevens (H. P.), Tolyl- und Benzylderivv. des Furodiazols und Thiodiazols 534.
Stollé (R.) und Förster (H.), Überführung des symm. sek. Hydrazids der m-Chlorbenzoesäure in bb$_1$-Diazolabkömmlinge 535.
Stollé (R.) und Johannissien (A.), Überführung der sek. symm. Brombenzoylhydrazide in Abkömmlinge des Furo(bb$_1$)-diazols und Thio(bb$_1$)diazols 536.
Stollé (R.) u. Hille (H.), Überführung der Hydrazide der Propionsäure und Isovaleriansäure in heterocyklische Verbb. 537.
Palazzo (F. C.), Einw. von Hydroxylamin auf Dimethylpyrondicarbonsäureester 537.
Fainberg (S.) und v. Kostanecki (St.), Synthese des Luteolins 538.
Cohen (S. S.) u. v. Kostanecki (St.), 3,4,2′-Trioxyflavonol 538.
v. Kostanecki (St.) u. Schleifenbaum (O.), 3,4,3′-Trioxyflavonol 539.
v. Kostanecki (St.) und Szabrański (W.), Synthese des Flavanons 540.
Liebermann (C.) und Lindenbaum (S.), Kondensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden 541.
Bartow (E.) u. MacCollum (E. V.), Synthesen von Chinolinderivv. 542.
Carré (P.), Glycerophosphate des Chinins 543.
Liebermann (C.) u. Glawe (A.), Kondensation des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen 543.
Kropf (F.), Kondensationen des Cotarnins 545.

Physiologische Chemie.

Bergtheil (C.), Gärung der Indigopflanze 546.
Kayser (R.), Ist im Pfeffer ein flüchtiges Alkaloid vorhanden? 546.
Winterstein (E.) u. Huber (P.), Bestandteile des Spargels 546.
Heinze (B.), B. und Wiederverarbeitung von Glykogen durch niedere pflanzliche Organismen 547.
Müller (F.) und Ott (A.), Wiederbelebung der Gehirncentren 547.
De Zilwa (L. A. E.), Zus. von Pankreassaft 547.
Lane-Claypon (J. E.) u. Schryver (S. B.), Autolytische Vers. von Organen 548.
Medwedew (A.), Oxydative Leistungen der tierischen Gewebe 548.
Loeb (J.), Natur der Lagg., in welchen sich die Seeigeleier zu entwickeln vermögen 548.
Štěpánek (I. O.), Aerobe und anaerobe Atmung der Eier 548.
Weiss (O.) und Harris (J.), Zerstörung des Adrenalins im lebenden Tiere 549.
Cushny (A. R.), Sekretion von S. durch die Niere 549.
Lichtenfelt (H.), Chemische Zus. einiger Fischarten 549.
London (E. S.), Physiologische Wirkk. der Emanation des Radiums 549.
Braun (L.), Wirkung der Kalisalze auf das Herz und die Gefäße von Säugetieren 550.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Telesnin (L.), Gaswechsel abgetöteter Hefe (Zymin) auf verschiedenen Substraten 550.
Loew (O.), Bacillus methylicus 550.
Burri (R.), Schleimbildender Organismus aus der Gruppe des Bakterium Güntheri und eine durch denselben hervorgerufene schwere Betriebsstörung in einer Emmenthaler Käserei 550.
Schiff (R.), Bakteriologische Unters. über Bacillus Oleae (Arc.) 551.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Winkler (W.), Käsereifungsfrage 551.
Stein (H.), Weizenmehle 552.
Balland, Analyse von Johannisbrot 553.
d'Ippolito (G.), Identifizierung und Verfälschungen einiger Preßkuchen 553.
Grimaldi (S.), Neue Verfälschung von Speiseteig 554.

Agrikulturchemie.

Prjanischnikow (D.), Essigsaurer Bodenauszug 554.
Passerini (N.), Analyse eines Musters „Fischguano" von Norwegen 554.
Grégoire (A.) und Hendrick (J.), Düngewert der getrockneten Superphosphate 555. — Entphosphorungsschlacken 555.
Grégoire (A.) und Carpiaux (M.), Vers. über das in Schwaden legen 555.

Analytische Chemie.

Conradson (P. H.), App. und Methode zur Verseifung zusammengesetzter Öle 556.
v. Walther (R.), Historische Entw. der organischen Elementaranalyse und eine neue Modifikation derselben 556.
de St. Martin (L.), Spektrophotometrische Best. von CO-Mengen in der Luft 558.
Istscherekow (W.), Best. des Humusgehaltes des Bodens 559.
Veitch (F. P.), Best. des Säuregehaltes des Bodens 559.
Löhnis (F.), Bakteriolog. Bodenunters. 560.
Tatlock (R. R.) u. Thomson (R. T.), Analyse des W. und die Änderung seiner Zus. beim Gebrauch in Dampfkesseln 561.
Clauditz (H.), Quantitative bakteriologische Wasserunters. 561.
Haupt (W.), Dampfdichtebest. durch Druckvermehrung und ihre Genauigkeitsgrenzen im Verhältnis zu den bekannten Methoden 562.
Pawlow (W.) und Gerassimow (D.), Jodo-

metrische Best. der hydrolytischen Zers. der Salze 562.
Testoni (G.), Best. von W. in Melasse 562.
Pannain (E.), Best. der Persulfate 563.
Sellier (E.), Best. des NH_3 in pflanzlichen Prodd., insbesondere in der Rübe u. den Prodd. der Zuckerfabrikation und Brennerei 563.
Brück (O.), Best. des Calciums 564.
Mac-Kay Chace (E.), Anwendung von basischem Aluminiumacetät als Konservierungsmittel für Wurst 564.
Benedict (St. R.), Nachw. von Kobalt und Nickel 564.
Van Dyke Cruser (F.) u. Miller (E. H.), Best. von Molybdän in Stahl und stahlbildenden Legierungen 565.
Kling (A.) und Viard (M.), Unterscheidung der primären, sekundären u. tertiären Alkohole der Fettreihe 567.
Gill (A. H.) und Mason (St. N.), Nachw. von Mineralöl in dest. Fettoleïnen 567.
Lindner (P.), Best. des Eiweifsgehaltes der Gerste mit Hilfe der Pappenheimschen Triacidlsg. 568.
Kremers (E.) und Brandel (I. W.), Best. des Citrals in äth. Ölen 568.

Technische Chemie.

Fischer (F.), Kraftquellen der Industrie Deutschlands 569.
Bailey (E. H. S.), V. von Mangan im Schlamm von Wasserleitungsröhren 569.
Goldberg (A.), Abscheidungsprodd. aus Kesselspeisewässern, bezw. aus verunreinigtem Kesseldampf 569.
Reusch (K.), Industrie der Mineralsäuren, der Soda und des Chlorkalkes 570.
Meyer (Th.), Oblong- und Tangentialkammer 570.
Garnett (J. C. M.), Farben in Metallgläsern und in Metallhäutchen 570.
Giusti (G.), Ggw. von Blei in den Glasuren von Porzellanschalen und -tiegeln 570.
Hampke (K.), Künstliche Düngemittel 571.
Rohland (P.), Härtungsvorgänge 571.
Guillet (L.), Zementation der gewöhnlichen und spezieller Stahlsorten 571.
Besson (A.), Vergleichende Diffusionsvers. 571. — Desinkrustation beim Eindampfen in Ggw. von Aluminiumlegierungen 572; in Ggw. v. Aluminiumoxyd u. Al-Verbb. 572.
Rüdiger (H.), Spiritus- u. Spirituspräparateindustrie 572.
Seyffert (H.), Bier und Metalle 572.
Kapff (S.), Farbenindustrie 573.
Tixier (A.), Lacke 573.

Patente.

Grofsmanns Cyanide Patents Syndicate lim., Darst. von Blausäure, bezw. Cyaniden aus Ferrocyaniden 574*.
Sjögern (H.), Elektrolytische Gewinnung der Hydroxyde von Schwermetallen 574*.
Kalle & Co., Darst. der Aminophenolsulfosäure 574*.
Knoevenagel (E.), Gewinnung von Salzen n-dialkyliert. Aminomethansulfosäuren 575*.
Wedekind (R.) & Co., Darst. von Chlorderivv. der nicht färbenden α-Oxyanthrachinone 575*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. einer Chlor-1,8-dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure 575*.
Mennicke (H.), Elektrolytische Gewinnung von chemisch reinem und kristallinisch-kompakten Zinn aus zinnhaltigen Stoffen jeder Art bei gleichzeitiger Ausfällung der in Lsg. gegangenen Fremdmetalle 576*.
Bibliographie 576.

Namenregister.

Abegg, R. 503.
Ackroyd, W. 504.
Archibald, E. H. 501.
Armstrong, E. F. 512. 513. 514.
Armstrong, H. E. 515.
Bailey, E. H. S. 569.
Balland 553.
Bartow, E. 542.
Bastianini, A. 511.
Baugé, G. 512.
Becker, W. 520.
Becquerel, J. 495.
Beisswenger, A. 516. 522.
Benedict, St. R. 564.
Bergtheil, C. 546.
Besson, A. 571. 572.
Billitzer, J. 492. 493.
Boudouard, O. 494.
Bouty, E. 504.
Brandel, I. W. 568.
Braun, J. v. 520.
Braun, L. 550.
Breazeale, J. F. 501.
Brück, O. 564.
Bülow, C. 532.
Burri, R. 550.
Busch, M. 519.
Caldwell, R. J. 514.
Cameron, F. K. 501.
Carpiaux, M. 555.
Carré, P. 508. 543.
Carveth, H. R. 494.
Chrétien 500.
Christomanos, A. C. 499.
Cialdea, U. 511.
Clauditz, H. 561.
Cohen, J. B. 518.
Cohen, S. S. 538.
Collie, J. N. 504.
Conradson, P. H. 556.
Coppalle, A. 489.
Cox, A. J. 503.
Cushny, A. R. 549.
Dawson, H. M. 499.
Descudé, M. 509.
Dilthey, W. 529.
d'Ippolito, G. 553.
Dixon, A. E. 519.
Easterfield, Th. H. 512.
Ehrlich, F. 515.
Fainberg, S. 538.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 575.
Fischer, F. 569.
Flaecher, F. 508.
Förster, H. 535.
Fowler, R. E. 494.
Francesconi, L. 511.
Freundler, P. 489.
Füchtbauer, Ch. 495.
Garnett, J. C. M. 570.
Gerassimow, D. 562.
Gerhardt, C. 491.
Gill, A. H. 567.
Giusti, G. 570.
Glawe, A. 543.
Goldberg, A. 569.
Goodson, E. E. 499.
Grégoire, A. 555.
Grimaldi, S. 554.
Grofsmann's Cyanide Patents Syndicate lim. 574.
Guertler, W. 498.
Guillet, L. 571.
Guinchant 500.
Guyot, A. 529.
Haber, F. 493.
Hahn, O. 491.
Haller, A. 529.
Hampke, K. 571.
Harries, C. 528.
Harris, J. 549.
Hartley, P. 518.
Haupt, W. 562.
Heinze, B. 547.
Hendrick, J. 555.
Higley, G. O. 502.
Hill, H. B. 530.
Hille, H. 537.
Hora, J. E. 500.
Huber, P. 546.
Hugot, G. 500.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 6. 10. August.

Apparate.

A. Coppalle, *Extraktionsapparat.* In ein oval ausgebauchtes Glasgefäfs (Fig. 15) wird eine Porzellanplatte mit 2 Löchern eingelegt. In einem derselben steckt ein Filterrohr, in welchem ein Filter mit der zu extrahierenden Substanz oder ein Goochtiegel oder ein Filterrohr mit Glaswolle hineingebracht werden kann. Das Glasgefäfs wird unten an einen Kolben, oben an einen Rückfluſskühler angeschlossen. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 161. 15/5.) WOY.

Emm. Pozzi-Escot, *Ein Apparat zur Destillation mit Wasserdämpfen.* Ein App. von der in Fig. 16 ersichtlichen Bauart wird durch einen Korkstopfen in einen Kochkolben eingesetzt. Die in dem Kolben erzeugten Wasserdämpfe finden ihren Ausweg nur durch das in den Einsatz führende Rohr, in welchem die mit Wasserdämpfen zu destillierende Fl. von oben her eingefüllt wird. Der groſse Vorteil des App. besteht darin, daſs die Substanz stets die Temperatur des sd. W. hat, und daher eine besondere Temperaturregelung und Beaufsichtigung unnötig ist. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 209—11. 15/6.) WOY.

Carl Meyer, *Eine neue Voll- und Meſspipette.* Die unter dem Namen „KIRCHNERs Voll- und Meſspipette" in den Handel kommende Pipette (s. Fig. 17) ermöglicht leicht eine automatische Einstellung des Nullpunktes. Man saugt von der Seite an bei etwas hochgezogenem, innerem Hohlstab, bis die Fl. die Kugel eben erreicht, schiebt den Stab hinunter und läſst den Überschuſs abflieſsen; es fällt somit der Fingerverschluſs gänzlich fort. Erneutes Hochschieben des Stabes läſst den jeweilig vermerkten Inhalt ganz abflieſsen (Vollpipette) oder teilweise, wie bei einer Meſspipette. Endlich läſst sich auch der Abfluſs so regulieren, daſs der Strahl wie bei einer Bürette schneller, langsamer oder tropfenweise austritt. Die Pipette (DRGM. 180903) ist von REINH. KIRCHNER & CIE., Ilmenau, in jeder gewünschten Gröſse zu beziehen. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 227. 30/6.; Chem.-Ztg. **28**. 665. 13/7. Hamburg.) VOLLAND.

P. Freundler, *Über eine Abänderung der Pastillenpresse.* Die bisher gebräuchlichen Pressen besaſsen den Nachteil, daſs die Druckschraube, welche direkt mit dem Kopf des Stempels in Berührung war, diesem eine drehende Bewegung mitteilte, die rasch zu einer Deformierung der Stempelstange führte. Um diesen Mangel in der Konstruktion zu beseitigen, hat Vf. einen massiven Stahlblock zwischen Stempelkopf und Schraube eingeschoben. Dieser Block bewegt sich an den beiden Seitenhölzern der Presse entlang und besitzt an seiner unteren Fläche eine Aushöhlung, in die der Kopf des Stempels genau hineinpaſst. Auf diese Weise wird die drehende Bewegung der Schraube nicht mehr auf den Stempel übertragen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 815—16. 5/7. Paris. Inst. f. angew. Chem.) DÜSTERBEHN.

Herbert Mc Coy, *Ein verbesserter tragbarer Gasentwicklungsapparat.* Der KIPPsche App. weist bekanntlich zwei Mängel auf: Infolge unvollkommener Zirkulation der Lsg. wird die S. nicht aufgebraucht, und bei jeder neuen Beschickung muſs der App. vollständig entleert werden. Der OSTWALDsche Gasentwickler („Grundlinien der anorgan. Chemie", S. 279) vermeidet zwar diese Fehler, beansprucht aber viel Platz u. ist schlecht transportabel. — Der Vf. hat deshalb nach dem OSTWALDschen Prinzip den in Fig. 18 abgebildeten App. konstruiert, bei welchem die erwähnten Übelstände nicht vorhanden sind. — Der neue App. besteht nur aus Glasteilen und Gummistopfen. Von den drei mit Hilfe von Schliffen aneinander gefügten Hauptteilen enthält der untere die festen Chemikalien; er faſst etwa 2 l und trägt die Hahnröhren *A* u. *B*. Der mittlere Teil des App. ist unten durch einen Gummistopfen verschlossen, durch welchen das Glasrohr *C* von etwa 0,8 cm lichter Weite hindurchgeführt wird. Dicht unter dem oberen zugeschm. Ende dieser Röhre ist ein kleines Loch von 0,7—1,5 mm Durchmesser eingeblasen.

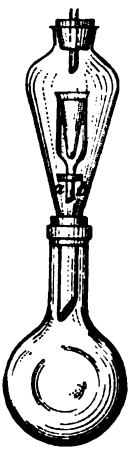


Fig. 15.

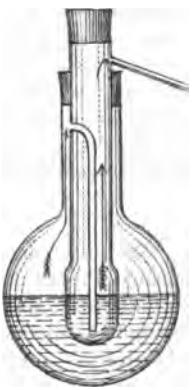


Fig. 16.

Fig. 17.

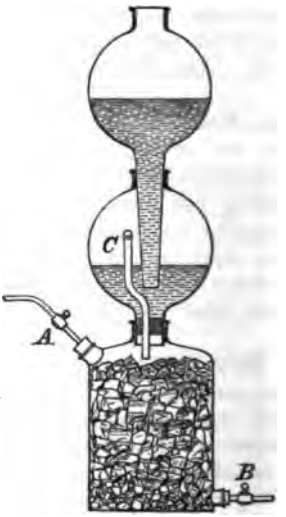


Fig. 18.

Fig. 19.

— Öffnet man den Hahn *A*, so entweicht Gas, u. die S. flieſst vom oberen in den mittleren Teil des App., bis ihr Niveau die kleine Öffnung im Rohr *C* erreicht hat. Dann läuft die S. langsam an den Innenwandungen von *C* herab u. tropft auf die Chemikalien in dem unteren Standgefäſs. Die Rk. tritt sehr schnell ein, und die durch Nachentw. erzeugte Gasmenge beträgt gewöhnlich weniger als 100 ccm, da stets nur ein geringer Überschuſs von S. vorhanden ist. Die verbrauchte S. wird durch *B* abgelassen, sobald sie sich in einer Schicht von 3—4 cm Höhe angesammelt hat. — Das untere Gefäſs des App. wird am besten möglichst vollständig mit den festen Chemikalien gefüllt erhalten. — Die CO_2-Entw. aus Marmor + HCl (1 : 1) vollzieht sich so rasch, daſs für diesen Zweck das Rohr *C* oben offen bleiben kann. — Will man H aus Stangenzink + HCl entwickeln, so empfiehlt es sich, der zur ersten Beschickung des App. verwendeten S. etwas Kupfersulfat beizumischen. — Die Gleichmäſsigkeit des entweichenden Gasstromes ist leicht durch Einschalten einer Kapillare zwischen dem Gasentwickler u. der Waschflasche zu regeln. — Der neue App. ist von der Firma GOETZE in Leipzig zu beziehen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2534—36. 9/7. [Mai.] Chicago. Univ.) STELZNER.

Eduard Kob, *Rührer.* Der nebenstehend abgebildete Rührer (Fig. 19) besteht aus einem Glasstabe, an den sich ein kurzes, durch eine Scheidewand in zwei Kammern geteiltes Rohr ansetzt, das oben und unten je zwei Öffnungen hat. Die Bewegung ist eine sehr intensive und der Rührer besonders auch für Gefäfse mit enger Öffnung zu verwenden. Zu beziehen durch CHRIST. KOB & Co., Stützerbach i. Th. (Chem.-Ztg. **28**. 665. 13/7.) VOLLAND.

C. **Gerhardt**, *Gefäfs zur Aufbewahrung von Chloroform.* Die Gefäfse (DRGM. 225966 u. 225967) werden entweder mit eingeschliffenem Glasstopfen oder mit übergeschliffenem Verschlufs hergestellt. Beide Verschlüsse sind durch Spiralfedern festgehalten. Diese farbigen, als Tropfgläser zu benutzenden Gefäfse enthalten 0,5 g Chloroform, das sich bekanntlich in der Säureindustrie, in Sprengstofffabriken und in allen Betrieben, in denen Arbeiter durch Einatmen nitroser Dämpfe gefährdet werden, als wirksamstes Schutzmittel gegen diese Dämpfe erwiesen hat. Zu beziehen durch C. GERHARDT in Bonn. (Chem.-Ztg. **28**. 665. 13/7.) VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

O. Hahn, *Nachtrag zu der Untersuchung der Gleichgewichtes* $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. (cf. Z. f. physik. Ch. **44**. 513; C. **1903**. II. 540.) Vf. berechnet die Schlufsformel, die mit den Verss. bei höherer Temperatur nicht gut stimmte, neu, wobei nicht die mittleren, sondern die den jeweiligen Temperaturen entsprechenden Molekularwärmen von LE CHATELIER benutzt werden. Die Gleichung lautet jetzt $\log k = -\frac{2226}{T} - 0{,}0003909\,T + 2{,}4506$. Die Übereinstimmung ist jetzt besser, wenn auch noch nicht vollkommen. (Z. f. physik. Ch. **48**. 735—38. 12/7. [Mai.] Leipzig.) W. A. ROTH-Berlin.

Wilhelm Vaubel, *Molekulargröfse der Verbindungen im festen Zustande und die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung.* Die Methoden von J. TRAUBE und G. LONGINESCU, das Molekulargewicht fester Körper zu bestimmen, werden kritisiert. Vf. beschreitet folgenden Weg: Die Dampfdruckserniedrigung ist für alle Lösungsmittel die gleiche, wenn das Verhältnis von gel. Molekülen zu den Molekülen des Lösungsmittels das gleiche ist. Dasselbe gilt für die Siedepunktserhöhung, wenn man 1 Grammmolekül in einem Grammmolekül Lösungsmittel auflöst [Molekulare Siedepunktserhöhung $\times$ 100 : Molekulargewicht = 3,15 (Max. 4,2, Min. 2,6)]. Für die Gefrierpunktserniedrigung müfste das auch gelten, falls der wahre Wert für das Molekulargewicht eingesetzt wird. Der kleinste für jenes Verhältnis gefundene Wert tritt bei der nichtassociierten Palmitinsäure auf (17,2); dividiert man die höheren Werte durch 17,2, so erhält man den Associationsfaktor (für W. 6 in Übereinstimmung mit früher gefundenen Werten und der hexagonalen Kristallform des Eises, für Bzl. 4 in Übereinstimmung mit der rhombischen Kristallform). Der Energieverlust, den eine Lsg. in der Nähe des Gefrierpunktes und ebenso in der Nähe des Kp. durch Auflösen von einem Grammmolekül pro Grammmolekül Lösungsmittel erleidet, ist also für alle Lösungsmittel gleich grofs; er ist beim Gefrierpunkt 5,5-mal so grofs als beim Kp. Danach müfste der osmotische Druck eigentlich mit steigender Temperatur abnehmen. Die Zunahme des osmotischen Druckes entspricht der Ausdehnung eines Dampfmoleküls (6—7-mal so grofs als der des fl. W.). Beim Lösen eines Körpers in W. vereinigt sich der gel. Körper mit dem Restkomplex $(H_2O)_x$. Das aus dem ursprünglichen Komplex $(H_2O)_n$ abgespaltene H_2O übt die

Funktionen eines Dampfmoleküls aus und bewirkt jene scheinbare Erhöhung des osmotischen Druckes. Aus der Siedepunktserhöhung berechnet Vf. den osmotischen Druck einer Lsg. (wie, ist nicht kurz wiederzugeben) in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund (63 Atm. für eine 1%ige Rohrzuckerlsg. beim Kp.; beim Gefrierpunkt kommt zu der Wirkung des Dampfmoleküls 63 Atm. noch die Wirkung des gel. Körpers 165 Atm. hinzu). (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 545—59. 28/6. [Mai.] Darmstadt.) W. A. Roth-Berlin.

D. Tommasi, *Über die Umwandlung der thermochemischen Energie in Voltasche Energie oder elektromotorische Kraft.* Unter der thermochemischen Energie versteht Vf. die mit dem Thermometer meſsbare, in den meisten Elementen durch Einw. von Zink auf verd. H_2SO_4 hervorgebrachte Energie, unter EMK. die Energie, die im Stande ist, eine elektrolytische Zers. hervorzubringen, ohne indessen die Energie liefern zu können, die erforderlich ist, die Ionen in Freiheit zu setzen. In neuerer Zeit hat man vielfach auf den Einfluſs hingewiesen, den die Natur der Elektroden auf die Stärke der von den Elementen entwickelten EMK. ausübt. Vf. hat bereits früher (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **94**. 1521 und Traité des piles électriques) ähnliche Beobachtungen gemacht. So wird z. B. ein Element, das nicht die Elektrolyse von W. oder einer Salzlsg. bewirken kann, wenn die positive Elektrode aus Pt, Cu oder Ag ist, dazu im Stande, wenn dieselbe aus Kohle besteht. Weitere Verss. bestätigten, daſs die Umwandlung der thermochemischen Energie in EMK. vollständiger mit einer positiven Elektrode aus Kohle, wie mit einer aus Pt ist. Daraus folgt weiter, daſs bei jedem Element die durch die l. Elektrode, z. B. Zink, hervorgerufene thermochemische Energie durch den die positive Elektrode bildenden unangreifbaren Körper (Kohle oder Platin) in Voltasche Energie umgewandelt würde, und daſs diese Umwandlung von der Natur und dem physikalischen Zustand der positiven Elektrode beeinfluſst wird. Die Zunahme der EMK. bei Ersatz des Pt durch Kohle würde bei gewissen Voltasäulen auf Kosten ihrer bezüglichen Kapazitäten erfolgen. Auch bei einem Mg-Pt-Element mit verd. H_2SO_4, das nach den thermischen Daten W. zersetzen müſste, tritt keine Elektrolyse ein, die aber bei Ersatz der positiven Elektrode durch Graphit oder Kohle (aber nicht durch Cu oder Ag) stattfindet. (Mon. scient. [4] **18**. 422—23. Juni.) Roth-Breslau.

Jean Billitzer, *Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. I. Versuche mit Tropfelektroden.* (Kurzes Referat nach Ann. der Physik [4] **13**. 827 s. C. **1904**. I. 1124.) Vf. sucht aus dem Sinn der Konzentrationsänderung in der Nähe der Tropfelektrode, die durch Potentialmessungen bestimmt wird, den Sinn der Potentialdifferenz zwischen Hg u. Lsg. zu erkennen. Der Punkt, bei dem die Lösungstension des Hg gleich dem osmotischen Druck der Hg-Ionen ist, soll zwischen zwei Grenzen eingeschlossen werden. Der benutzte App. ähnelt dem von Palmaer (Z. f. physik. Ch. **25**. 265; C. **98**. I. 765), doch wird neben der Öffnung des Tropftrichters eine zweite Meſselektrode angebracht, an der das Hg nicht vorbeiströmt. Wird nicht diese, sondern eine unterhalb des Zerstäubungspunktes gelegene Meſselektrode benutzt, so kehrt sich die Potentialdifferenz im Moment, wo das Tropfen aufhört, um. Die Gröſse der Potentialdifferenz während des Tropfens ist von der Druckhöhe und der Lage des Zerstäubungspunktes abhängig. Diese Potentialdifferenz ist nicht die gesuchte Konzentrationsdifferenz, sondern ein vorübergehender Vorgang. Verbindet man Trichter und Zusammenlaufstelle durch einen Widerstand, so kann man durch Änderung des Widerstandes die Potentialdifferenz variieren!

Bei der neuen Elektrode traten diese Erscheinungen nicht auf, bei der alten Palmaerschen auch nicht nach dem Abbrechen des Tropfens. Ist die Spannung

Hg | Lsg., auf die H_2-Elektrode = 0 bezogen, höher als —0,367 Volt, so geht Hg in Lsg., ist sie kleiner als —0,447 Volt, so schlägt sich Hg nieder. Schon frühere Verss. des Vfs. weisen auf einen Umkehrpunkt bei —0,4 Volt hin.

Die beim Tropfen von Hg und beim Fallen von kleinen festen Metallteilchen in der Lsg. beobachteten Erscheinungen lassen sich nicht direkt vergleichen, weil beim Hg eine zweimalige Kapazitätsänderung, beim Zerstäuben u. beim Sammeln, auftritt. Selbst das Vorzeichen der Potentialdifferenz an der Sammelstelle ist eine Funktion der Kapazität; je nach den Kapazitätsänderungen findet man den Zeichenwechsel bei ganz verschiedenen Potentialdifferenzen Hg | Lsg. Neben der Änderung der Kapazität muſs die Änderung der mit der Änderung der Oberflächenspannung Hand in Hand gehenden Lösungstension berücksichtigt werden (s. die eingangs citierte Arbeit). Daſs Palmaer mit der Strahlelektrode (Z. f. physik. Ch. **28**. 277; C. **99**. I. 809) fand, daſs mehr Hg als NO_3 transportiert wurde, stützt die Anschauungen des Vfs. Eliminiert man den Transport positiver Ionen nach der Zerstäubungsstelle dadurch, daſs man den Strom von der Zerstäubungs- nach der Zusammenfluſsstelle durch einen geeigneten Widerstand kompensiert, so sind einwandsfreie Messungen möglich. Die Umkehr findet zwischen +0,09 u. +0,15 Volt, auf die H_2-Elektrode bezogen zwischen —0,43 und —0,37 statt, wie schon oben gefunden war. (Z. f. physik. Ch. **48**. 513—41. 1/7.) W. A. Roth-Berlin.

Jean Billitzer, *Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. II. Die doppelte Umkehr des Lippmannschen Phänomens.* Beim Dehnen oder Verkleinern einer Hg-Oberfläche entstehen in verschiedenen Elektrolyten verschieden gerichtete Ströme, und zwar kehrt sich die Richtung dieser Ströme an zwei Punkten um: bei + 0,35 Volt und —0,4 Volt (gegen eine H_2-Elektrode gemessen); nur die zweite Umkehr erfolgt im erwarteten Sinne. Fliefst ein Strom zwischen Hg in bewegtem und in ruhendem Elektrolyten, so ist die Richtung ebenfalls in verschiedenen Elektrolyten verschieden. Es erfolgt aber nur eine Umkehr, u. zwar bei —0,4 Volt. Im ersteren Fall wird die Oberfläche geändert, im zweiten nicht. Die Umkehr bei + 0,35 Volt beruht also, wie Vf. eingehend zeigt, auf einer Oberflächenänderung. Die Verss. sprechen gegen die Richtigkeit der Annahme, daſs die Doppelschicht bei + 0,35 Volt verschwindet. — Vf. stellt eine neue theoretische Darst. der Elektrokapillarität in Aussicht. (Z. f. physik. Ch. **48**. 542—48. 1/7.) W. A. Roth-Berlin.

F. Haber, *Zeitgröſsen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension.* Bei den aus Potentialdifferenzen in Lsgg. von Komplexsalzen gegen das im Komplex erhaltene Metall berechneten Konzentrationen von Metallionen kommt häufig gar kein ganzes Atom auf die verwendete Menge Lsg. Der Vers. Ostwalds, die Schwierigkeiten durch Einführung zeitlicher Betrachtungen zu umgehen, scheitert ebenfalls; man kann die Dissociationskonstante des Komplexes als das Verhältnis der Bildungszeit zur Zerfallszeit bei Einheitswerten der betr. Konzentrationen auffassen; dabei kommt man aber zu Bildungszeiten, die die elektrische Lichtgeschwindigkeit vielmal übertreffen, oder zu so langen Zerfallszeiten, daſs gewisse chemische Rkk. nicht mehr erklärt werden können. Die Grenze der Kleinheit einer Komplexdissociation, mit der man sich atomistisch abfinden kann, liegt etwa bei dem für die Wasserdissociation geltenden Werte. Man muſs entweder die Teilbarkeitsgrenze der Materie leugnen oder, was Vf. vorzieht, jene kleinen Gröſsen als irreal, als Rechnungsgröſsen betrachten. Ag-Konzentrationen von der Gröſse 10^{-24}, wie sie nach den Potentialmessungen im Kaliumsilbercyanid vorkommen sollen, lassen sich mit Ag-Elektroden in $AgNO_3$ nicht mehr nachweisen. (Z. f. Elektrochemie **10**. 433—37. 1/7. [10/6.].) W. A. Roth-Berlin.

O. Boudouard, *Allotrope Umwandlung der Nickelstahle.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 772—79. 5/7. — C. **1904**. I. 779.) DÜSTERBEHN.

H. R. Carveth und **R. E. Fowler**, *Studien über Dampfzusammensetzung. III. Sättigung durch die Methode des Luftdurchleitens.* (Vergl. The Journ. of Physical Chem. **6**. 321; C. **1902**. II. 1027.) Während die statische und die dynamische Methode bei sorgfältiger Ausführung übereinstimmende Resultate bezüglich des Dampfdruckes liefern, gilt dies nicht ohne weiteres von der 3. Methode, bei welcher die von einem bestimmten Luftvolumen hinweggeführte Dampfmenge bestimmt wird. Im Anschluſs an eine Literaturübersicht wird gezeigt, daſs namentlich völlige Sättigung des Gases sehr schwierig zu erreichen ist. Die Vff. leiteten trockne Luft hintereinander durch folgende Gefäſse: 1. durch eine lange Glasspirale zur Vorwärmung (63°). 2. drei U-Rohre mit Glaswolle oder Glasperlen und dest. W. (63°). 3. ein LIEBIGsches Kugelrohr mit W. von 75°. 4. drei U-Rohre von 63°. 5. zwei U-Rohre mit konz. H_2SO_4. Als Thermostaten dienten App. von der d'ARSONVALschen Form. Aus dem Umstande, daſs bei keinem Vers. der Gewichtsverlust der drei ersten U-Rohre völlig mit der Gewichtszunahme der letzten H_2SO_4-Rohre übereinstimmt, wird gefolgert, daſs die Methode bei gewöhnlicher Ausführung sehr ungenau ist u. nur unter besonderen Vorsichtsmaſsregeln zu richtigen Resultaten führen kann. (The Journ. of Physical Chem. **8**. 313—24. Mai. Cornell Univ.) MITTASCH.

H. Pellat, *Bemerkung zu einer Notiz von Villard über die magnetokathodischen Strahlen.* (cf. S. 284.) VILLARD sagt, die von ihm beobachteten Erscheinungen seien auch vom Vf. studiert u. durch anisotrope Reibung der kathodischen Teilchen im Magnetfelde erklärt. Die vom Vf. mit „Magnetofriktion" bezeichneten Erscheinungen beziehen sich indessen auf die gewöhnlichen Kathodenstrahlen. Die Erscheinungen und die Erklärung des Vf. werden kurz auseinander gesetzt. Da durch das Magnetfeld die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen in zwei aufeinander senkrechten Richtungen verschieden beeinfluſst wird, rollen sich die Strahlen zwar um die Kraftlinie auf, vereinigen sich aber eher mit ihr, als die einfachen elektromagnetischen Gesetze fordern. In starken Magnetfeldern fällt die Bahn der gewöhnlichen Kathodenstrahlen u. der magnetokathodischen Strahlen mit den Kraftlinien zusammen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1593—94. [20/6.*].) W. A. ROTH-Berlin.

P. Villard, *Kathodenstrahlen. Antwort an Pellat.* PELLAT hat magnetokathodische Strahlen unter Händen gehabt, sie aber mit Hilfe einer für die gewöhnlichen Kathodenstrahlen zugeschnittenen Hypothese interpretiert. Er hat Strahlen beobachtet, die auch unter starkem Druck sichtbar bleiben und immer dem magnetischen Felde folgen! Die Erklärung PELLATs ist experimentell nicht genügend gestützt. Man kann unter Umständen auch bei sehr starken Magnetfeldern mehrere Windungen erhalten. Wenn die von PELLAT untersuchten Strahlen gewöhnliche Kathodenstrahlen wären und neben den magnetokathodischen des Vfs. existierten, müſste man sie durch ein elektrostatisches Feld trennen können; eine Verdoppelung der Phosphoreszenzflecke hat Vf. aber nie beobachten können. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 42—44. [4/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

Ernest Solvay, *Die Koexistenz sehr verschiedener Temperaturen an benachbarten Punkten und die Unmöglichkeit, sie nachzuweisen.* (cf. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 495; C. **1904**. I. 917.) Die Existenz von Wärmestrahlen von groſser Energie in einem Raum von konstanter Temperatur scheint unseren Erfahrungen zu widersprechen. Doch ist die Temperatur in einem abgeschlossenen Raum nie konstant; unsere App. können wegen ihrer Gröſse und Unempfindlichkeit, nur eine mittlere

„konstante" Temperatur anzeigen. Vf. gibt ein Beispiel aus der Technik (Temperatur in einem Kompressor, der durch Einspritzung eines zerstäubenden Wasserstrahls gekühlt wird), wo zwei sehr verschiedene Temperaturen an nahe beieinander liegenden Punkten nicht nachgewiesen werden können. Eine ähnliche energetische Verschiedenheit existiert überall; so ist Radioaktivität überall nachgewiesen. Ihr Ursprung liegt in der umgebenden Atmosphäre „dans le milieu", nicht in einer spontanen, durch subatome Veränderungen erzeugten Energieproduktion. Die radioaktiven Substanzen nehmen die energetischen Strahlungen der Sonne auf u. geben sie wieder ab. Der zugleich materielle u. energetische Charakter der Emanationen beweist, daſs man es mit einer spezifischen Potentialisierung der Energie zu tun hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 44—46. [4/7.].) W. A. Roth-Berlin.

Jean Becquerel, *Vergleich der Wirkungen, die β- und n-, bezw. α- und n_1-Strahlen auf eine phosphoreszierende Oberfläche ausüben.* Calciumsulfid entsendet unter dem Einfluſs von β- und von n-Strahlen sekundäre n-Strahlen, was sich mit Uransalz leicht zeigen läſst. Ein Poloniumpräparat (das α-Strahlen aussendet) bringt einen leuchtenden Phosphoreszenzfleck selbst in einiger Entfernung zum Verschwinden, wenn das Glasgefäſs, in dem es sich befindet, geöffnet ist. Bei geschlossenem Gefäſs verschwindet die Wirkung; man kann sogar ein minimales Aufleuchten des Flecks bemerken (γ-Strahlen? n-Strahlen?). Durch einen mit dest. W. gefüllten Trog betrachtet, scheint die Phosphoreszenz ebenfalls schwach zuzunehmen, wenn sich das Poloniumpräparat nahe dem Schirm befindet. (Wirkung der α-Strahlen, die n_1-Strahlen erzeugen). Beim Hindurchsehen durch Salzw. scheint das Leuchten abzunehmen.

Ca-Sulfid wird durch so schwache Strahlen der radioaktiven Körper beeinfluſst, die das Elektroskop oder die photographische Platte nicht mehr anzeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 40—42. [4/7.*].) W. A. Roth-Berlin.

E. Salvioni, *Subjektive Erscheinungen bei den Versuchen mit n-Strahlen.* Vf. versucht die S. 287 angeführten Messungen der „Brechungsexponenten" nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu revidieren, aber ohne Erfolg. Doch stützt er seine Zweifel an der Realität jener Zahlen durch triftige experimentelle Gründe. Er fand Maxima auch ohne Leuchtquelle, sie waren scharf, wo sie hätten unscharf sein müssen, sie waren an unmöglichen Punkten etc. Physiologisch-optische Verss. führen ihn zu ähnlichen Schlüssen wie Lummer (Chem.-Ztg. **5**. 126; C. **1904**. I. 917) und andere. Besonders bei kurzsichtigen Augen, wie denen des Vfs., treten komplizierte Erscheinungen auf, die leicht zu falschen Interpretationen führen können. Verss. mit einem zweiten Experimentator, der die Leuchtquelle mit durchlässigen oder undurchlässigen Schirmen abblendete, führten zu keinen bindenden Schlüssen. Neuerdings kann Vf. all die beschriebenen Erscheinungen schlechter verifizieren als früher. Die Gründe, daſs alle Erscheinungen nur subjektive sind, überwiegen, doch schlieſslich wagt Vf. die Frage nicht zu entscheiden, ob sich objektive Erscheinungen überlagern. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **13**. 703—6. [20/7.*].) W. A. Roth-Berlin.

Christian Füchtbauer, *Freiwillige Erstarrung unterkühlter Flüssigkeiten.* Theoretische Erwägungen, die sich einer kurzen Wiedergabe entziehen, machen es wahrscheinlich, daſs bei homogenen Fl. nur Grenzen der Stabilität bezüglich stetiger Änderungen in Betracht kommen. Es scheinen Fälle bekannt zu sein, in denen optisch inhomogene Systeme für thermodynamische Betrachtungen homogen sind (flüssige Kristalle, zwei Fll. in der Nähe des kritischen Mischungspunktes). Abgesehen von der Kondensation der unterkühlten Dämpfe sind die beobachtbaren Stabilitätsgrenzen wohl nicht solche von homogenen Fll., sondern solche von Trennungs-

flächen zwischen der untersuchten Substanz und angrenzenden Teilchen (Gefäßwand und vor allem feinste Staubteilchen, die nicht zu entfernen sind). Die häufig beobachtete größere Beständigkeit kleiner Massen erklärt sich ebenfalls durch die geringere Wahrscheinlichkeit des Vorkommens von wirksamem Staub. Lösliche Zusätze ändern die metastabile Grenze nur wenig, nur A. setzt die Grenze bedeutend herab. An Einzelergebnissen, die je nach der Staubmenge stark schwanken, sei angeführt, daß eine 0,6 cm dicke Schwefelkugel bei 25° unter W. eine Woche flüssig blieb, daß m-Dinitrobenzol (F. 90°) bis 44°, bei Zusatz von 1,3% A. bis 26°, bei Ggw. von überschüssigem W. bis 42° abgekühlt werden konnte, ohne zu erstarren. Bei Lagg. von Fll. in Fll. scheint die Unmöglichkeit einer Übersättigung nur durch die Anwesenheit von Staub bedingt zu sein. Daß dieser bei B. von Fll. unbedingt, bei B. von Kristallen erst von einem gewissen Grade der Gleichgewichtsüberschreitung an wirksam ist, scheint für seine amorphe Natur zu sprechen u. weist auf weit verbreitete Kolloide (SiO_2?) hin. (Z. f. physik. Ch. **48**. 549—68. 1/7. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

W. Meyerhoffer, *Schmelzintervalle.* Wenn der schmelzende Körper aus zwei oder mehr, für sich existenzfähigen Komponenten besteht, kann sich die Schmelzerscheinung über ein größeres Temperaturintervall ausdehnen (Doppelsalze, Hydrate, Mineralien). Wird aus dem Doppelsalz $\overline{AB}$ beim Schmelzen B ausgeschieden, so bildet sich eine „inkongruente Schmelze". Die Temperatur bleibt konstant, bis $\overline{AB}$ verschwunden ist, steigt, bei weiterer Wärmezufuhr, bis das letzte B geschmolzen und in der Schmelze aufgelöst ist. (Stabiles Schmelzintervall). Löst sich B in der Schmelze langsam und wenig, oder ist viel B vorhanden, so kann man bei starker Wärmezufuhr einen zweiten F. erhalten, den von B, der aber durch den Einfluß der Schmelze etwas erniedrigt ist. (Labiles Schmelzintervall.) Beim Erstarren kommt letzteres nicht in Betracht. Doch kann ein Teil von B durch Umkrustung der Umwandlung in $\overline{AB}$ entzogen werden, so daß die Temperatur so weit sinkt, daß sich A ausscheidet (Schmelztemperatur von $\overline{AB} + A$; kongruente Schmelze). Bedingung ist natürlich, daß sich A u. B. nicht berühren. Es wird ein „Ungleichgewicht" hervorgerufen. Das Schmelzintervall ist stabil. Ein Beispiel ist das Schmelzen von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bei 116,67°, vielleicht auch das Schmelzen u. Erstarren von Mineralien. (Z. f. Kristall. **39**. 374—78. [15/2.] Berlin.) W. A. Roth-Berlin.

Julius Thomsen, *Verbrennungswärme organischer Verbindungen.* Im folgenden sind Berichtigungen zu Mitteilungen von Lemoult (Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 496; C. **1904**. I. 982 u. 1240). Einleitend gibt Vf. seine aus seinen Werken bekannten Berechnungen, soweit sie notwendig sind, wieder. Wenn F_1 die Verbrennungswärme des ersten Gliedes einer homologen Reihe und D der Unterschied zwischen zwei benachbarten Gliedern ist, dann ist die Verbrennungswärme des unteren Gliedes:

(1) $$F_n = F_1 + (n-1)\,D.$$

Sie ist nur von 2 Größen abhängig, die sich aus der Verbrennungswärme zweier Glieder ableiten lassen. Wäre D für alle Gruppen konstant, so könnte man aus der eines einzigen Gliedes die aller übrigen berechnen. Man bestimmt aber zweckmäßig die des ersten Gliedes. Die Abhängigkeit der Verbrennungswärme von der Zus. ergibt sich aus der Unters. der KW-stoffe. Ist die gasförmige Verb. C_aH_{2b}, x und y der Einfluß eines C und H, und Σv die Wärmetönung der Bindungen zwischen den C-Atomen, dann ist die Verbrennungswärme:

(2) $$f\,C_aH_{2b} = a\,x + 2\,b\,y - \Sigma v.$$

Bei einfachen Bindungen einer gesättigten Verb. ist die Anzahl derselben $2a - b$, und die Gleichung wird:

(3) $f\,C_aH_{2b} = ax + 2by - (2a - b)v = a(x - 2v_1) + b(2y + v_1)$.

CH_2 ist der Unterschied zweier benachbarter Glieder.

(4) D (in der 1. Formel) $= (x - 2v_1)(2y + v)$.

Eine Best. von x, y, v_1 ist unmöglich. $(x - 2v_1)$ $(2y + v_1)$ können zweckmäßig aus einer größeren Zahl von Verbrennungswärmen berechnet werden. Bei Verbb. mit doppelten Bindungen u. solchen mit einfachen, doppelten u. dreifachen wird die Verbrennungswärme:

(6) $f\,C_aH_{2b} = a(x - 2v_1) + b(2y + v_1) + p_2(2v_1 - v_2) + p_3(3v_1 - v_3)$,

wo p_2 u. p_3 die Zahl der doppelten, resp. dreifachen Bindungen bezeichnet. Diese 5 Werte $x\,y\,v_1\,v_2\,v_3$ können nicht bestimmt werden, aber die Klammern lassen sich ableiten, wie im Original ausgeführt wird, aus den experimentell ermittelten Verbrennungswärmen von Gliedern C_aH_{2b} bei konstantem Volumen. Die allgemeine Formel der Verbrennungswärmen sämtlicher gasförmiger KW-stoffe wird mit Benutzung der gefundenen Werte:

(12) $f\,C_aH_{2b} = a \cdot 106945\,c + b \cdot 51650\,c + p_2 \cdot 15175\,c + p_3 \cdot 42676\,c$.

Die hiermit berechneten Werte stimmen mit denen des Vers., wie eine Tabelle im Original lehrt, sehr befriedigend überein. P. Lemoults Theorie läßt sich in die Worte fassen: Die Verbrennungswärme eines KW-stoffs ist nur von der Anzahl der Wasserstoffatome und derjenigen der Bindungen zwischen den C-Atomen des Moleküls abhängig:

(13) $f \cdot C_aH_{2b} = 2b \cdot 53 + p_1 \cdot 51 + p_2 \cdot 130 + p_3 \cdot 210$.

In allen Verbb. C_aH_{2b} ist die Anzahl der Bindungen zwischen den C-Atomen gegeben durch die Formel:

(14) $2a - b = p_1 + 2p_2 + 3p_3$.

Durch Einsetzen wird also (13):

(15) $f \cdot C_aH_{2b} = a \cdot 102 + b \cdot 55 + p_2 \cdot 28 + p_3 \cdot 57$

und entspricht der lange bekannten:

$$f \cdot C_aH_{2b} = a \cdot 106{,}9 + b \cdot 51{,}6 + p_2 \cdot 15{,}2 + p_3 \cdot 42{,}7,$$

da sich nur die Konstanten unterscheiden. Lemoult hat also keinen neuen Beitrag zur Theorie der Verbrennungswärmen geliefert. Es läßt sich zeigen, daß der Wert der Konstanten illusorisch ist, u. gewagte Hypothesen nur den Unterschied zwischen Experiment u. Rechnung erklären müssen. Lemoult macht aber noch den großen Fehler, dieselbe Formel zur Berechnung der Verbrennungswärme zu benutzen, gleichgültig, ob die Verb. gasförmig, fl. oder fest ist. Lemoult setzt ferner den Wert der einfachen Bindung = 0; das ist aber höchst unwahrscheinlich und willkürlich. Denn wie sollte man sich dann die große Festigkeit der Paraffine erklären, gegenüber den unbeständigen KW-stoffen mit dreifacher Bindung. Wenn eine Art Bindung = 0 gesetzt werden soll, so ist es die letztere, welche den geringsten Wert hat. Dann wird auch die Größe der einfachen und doppelten positiv, und für die Verbrennungswärme eines C als Bestandteil einer gasförmigen Verb. folgt dann 135395 c. Die Wärmetönung $C + 2O = CO_2$ ist 2·67697 cal. Im CO ist ein C Bestandteil eines gasförmigen Moleküls, und dessen Verbrennungswärme ist bei konstantem Druck 67670. Die Übereinstimmung ist so gut, daß die Annahme, die dreifache Bindung ist Null, wesentlich gestützt wird, während Lemoult keine Stütze für seine Annahme hat. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 185—95. 8/7. [6/4.] Kopenhagen.) Meusser.

W. Guertler, *Entglasung.* Die wichtigsten Eigenschaften, die hier in Betracht kommen, sind Kristallisationsgeschwindigkeit u. spontanes Kristallisationsvermögen. Zieht man nur die erstere in Betracht, so kommen nach TAMMANN fünf Temperaturgebiete in Frage. Für die vorliegende Unters. jedoch nur zwei. Wird ein sehr stark unterkühlter Stoff langsam erwärmt, so tritt seine Temperatur zuerst in das Gebiet kleiner Kristallisationsgeschwindigkeit ein, u. die freiwerdende Schmelzwärme ist so gering, daſs die Temperatur an der Kristallisationsgrenze nur wenig höher ist, als die der Umgebung. Die Kristallisationsgeschwindigkeit kann konstant erhalten werden. Sie wächst nun aber mit steigender Temperatur u. wird so groſs, daſs die Temperatur an der Grenzfläche der Kristallisation der Aufsentemperatur vorauseilt. Dadurch wird wieder die Kristallisation beschleunigt und dadurch die Temperatur erhöht, bis schlieſslich die ganze Masse kristallisiert, das Maximum der Temperatur erreicht ist, von dem ab sie wieder fällt. Vf. hat nun diese Erscheinungen an *Natriummetasilikat*, Na_2SiO_3, *Kobaltopyroborat*, $Co_2B_2O_5$, *Cuprimetaborat*, CuB_2O_4, und *Manganobiborat*, MnB_4O_7 messend verfolgt und Temperaturen im Verhältnis zur Zeit graphisch dargestellt. Innerhalb gewisser Grenzen $a\,b$ verlaufen die Erhitzungen regelmäſsig, in b findet aber eine Wendung statt, der Wert $dt : ds$ geht durch ein Minimum, hier beginnt die Wirkung einer von der äuſseren unabhängigen Wärmequelle, die freiwerdende Schmelzwärme. Am Na_2SiO_3 zeigte sich, daſs dieser Punkt mit Kristallisationsbeginn zusammenfällt. Die Temperaturen der Punkte b liegen bei Na_2SiO_3 zwischen 530 und 570°, bei Cuprimetaborat zwischen 660—690°, bei Kobaltopyroborat zwischen 620—660°, bei Manganobiborat zwischen 650—690°. Die Schwankungen haben mehrere Ursachen. Von b steigt die Temperatur immer schneller u. erreicht schlieſslich ein Maximum in c u. ist bedingt durch Schmelzwärme und Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Schmelzwärme ist für die untersuchten Stoffe von nahezu der gleichen Gröſsenordnung. Die ungeimpften Stoffe entglasen mit höherer Kristallisationsgeschwindigkeit als die geimpften. Zwischen erreichter Maximaltemperatur t_c, Entglasungstemperatur t_b, Schmelzwärme r und spez. Wärme c'' der Kristalle besteht folgende Gleichung:

$$t_c - t_b = r : c''.$$

r ist für $Na_2SiO_3 = 29$ und $c'' = 0{,}197$, daraus $t_c - t_b = 150°$; gefunden wurde 180°. Vf. nennt die beobachteten Entglasungen „explosive“. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 268—79. 8/7. [30/5.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

Anorganische Chemie.

W. Nernst und **J. Sand**, *Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure I. Elektromotorisches Verhalten.* Die Vff. berechnen die Affinität der Rk. $2HOCl = 2HCl + O_2$ in absol. Maſse. Die Daten dazu werden den Arbeiten von JAKOWKIN und E. MÜLLER entnommen, die Dissociationskonstante der HOCl wird bestimmt. Das Potential einer Pt-Elektrode in einer H', Cl' und HOCl enthaltenden Lsg. gegen eine H_2-Elektrode ist $E = 1{,}5119 + \frac{0{,}0575}{2} \log \frac{[HOCl]}{[H'][Cl']}$ Volt. Es werden eine Reihe von Verss. angestellt; die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung ist gut für Lsgg., die nicht zu wenig freie HOCl enthalten. Da die Stärke der O_2-Beladung durch primären Zerfall von HOCl die elektromotorische Kraft regelt, wird bei kleinen Konzentrationen von HOCl und demgemäſs schwacher Diffusionsströmung die wirkliche Beladung an O_2 zurückbleiben und eine zu kleine Potentialdifferenz beobachtet werden. Die Rk. $2OCl' = O_2 + 2Cl'$ geht langsam im Vergleich zu der Rk. $2HOCl = O_2 + 2HCl$. Daſs nur bei nicht zu geringer

HOCl-Konzentration lebhafte O_2-Entw. stattfindet, folgt aus der Tatsache, daſs alkal. Hypochlorite an Pt-Schwarz kaum O_2 entwickeln, selbst schwach saure aber stark. Bei Best. chemischer Potentiale aus elektromotorischen Kräften muſs man darauf achten, ob die primär polarisierende Molekülgattung in hinreichender Konzentration vorhanden ist (z. B. Bestst. der Polarisation von Pt durch O_2 oder HNO_2-Lösungen). (Z. f. physik. Ch. **48**. 601—9. 1/7. Göttingen. Inst. physik. Chem.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Sand, *Die Stärke der unterchlorigen Säure II.* Da Messungen des Leitvermögens und des Verhaltens gegen Indikatoren bei HOCl nicht angängig sind, benutzt Vf. ein neues von NERNST vorgeschlagenes Verf., das für alle schwachen SS. anwendbar ist. Es wird der Absorptionskoeffizient von CO_2 in einer genau hergestellten NaOCl-Lsg. von bekanntem Titer bestimmt (aus der Gewichtszunahme bei 5 Min. langem Einleiten von CO_2). Der Überschuſs der Löslichkeit der CO_2 gegen reines W., d. h. die Konzentration der HCO_2'-Ionen, ist gleich der Konzentration der in Freiheit gesetzten undissociierten HOCl, die Konzentration der OCl'-Ionen berechnet sich leicht, wenn man die Salze als ganz dissociiert betrachtet. Da die Dissociationskonstante der H_2CO_3, bekannt ist (WALKER), ist die der HOCl leicht zu berechnen. Vf. berechnet im Mittel aus 7 Verss. $3{,}7 \times 10^{-8}$ bei 17° (Min. 3,4, Max. 4,0). Der Wert ist infolge der nicht hintanzuhaltenden Chloratbildung ein wenig zu hoch. (Z. f. physik. Ch. **48**. 610—14. 1/7. Göttingen. Inst. physik. Chem.) W. A. ROTH-Berlin.

Harry Medforth Dawson und **Ethel Elizabeth Goodson**, *Die Bildung von Perjodiden in Nitrobenzollösung. Teil II. Perjodide der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 176.) Die Verss. erstreckten sich auf NaJ, RbJ, CsJ, LiJ, BaJ_2, SrJ_2, NH_4J, Tetramethylammoniumjodid, Anilinjodhydrat u. Dimethylanilinjodhydrat; auſserdem wurde das Verhalten von AgJ und CdJ_2, sowie von KBr und KCl, RbCl u. CsCl gegenüber Nitrobenzol bei Ggw. von J untersucht. KBr verhält sich gegenüber J u. Nitrobenzol ähnlich wie die Alkalijodide; KCl, RbCl und CsCl lösen sich nur in geringem Maſse in J-haltigem Nitrobenzol auf; AgJ und CdJ_2 sind unfähig zur B. von Perjodiden in Nitrobenzollsg. — Das Additionsprod. von LiJ mit Nitrobenzol wird erhalten durch Schütteln von wasserfreiem LiJ mit Nitrobenzol im geschlossenen Gefäſs bei ca. 60°; es bildet gelbe, sehr hygroskopische Platten, wird durch W. sofort in die Komponenten gespalten und hat die Zus. $LiJ \cdot C_6H_5NO_2$. — Die Verb. des LiJ mit o-Nitrobenzol ist ähnlich zusammengesetzt. — Die Verb. von NaJ_5 mit Nitrobenzol, welche aus konz. Lsgg. von NaJ und J in Nitrobenzol auskristallisiert, bildet zerfliefsliche Kristalle von grün metallischem Aussehen, entspricht der Formel $NaJ_5 \cdot 2C_6H_5NO_2$ und wird durch C_6H_6, CS_2 oder CCl_4 in J, Nitrobenzol u. NaJ zersetzt. (J. Chem. Soc. London **85**. 796—807. 30/6. Leeds. Univ.) HENLE.

Alexander Scott, *Die Dampfdichte des Hydrazinhydrats.* (J. Chem. Soc. London **85**. 913—18. 30/6. The DAVY FARADAY Research Laboratory of the Royal Institution. — C. **1904**. I. 1591.) HENLE.

W. Ramsay und **F. Soddy**, *Weitere Versuche über die Bildung von Helium aus Radium.* (Z. f. physik. Ch. **48**. 682—96. 12/7. [28/4.*]. — C. **1904**. II. 80.) W. A. ROTH-Berlin.

A. C. Christomanos, *Darstellung von Phosphortribromid.* Durch Einw. von reinem Brom auf gewöhnlichen gelben Phosphor unter einer Bzl.-Schicht erhielt Vf. sehr reines *Phosphortribromid* in einer Ausbeute von 88%. Vf. behält sich die Ausführung der Methode u. die Angabe der Eigenschaften dieser Verb. vor. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2883. 23/7. [11/7.] Athen. Univ.-Lab.) VOLLAND.

Warren Rufus Smith u. **Joseph E. Hora**, *Über die Nichtexistenz des Arsenpentachlorids.* Durch Einleiten von überschüssigem Cl_2 in auf —34° abgekühltes $AsCl_3$ und Erhöhung der Temperatur auf —30° haben BASKERVILLE u. BENNETT (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1070; C. **1903**. I. 126) eine feste, ca. 5 Atome Cl auf 1 Atom As enthaltende Verb. erhalten, die sie für Arsenpentachlorid ansehen. Vff. haben die EE. von Lsgg. von Cl in $AsCl_3$ bestimmt und fanden, daſs kein Grund zu der Annahme bestehe, daſs die As und Cl im Verhältnis 1 : 5 enthaltende Verb. etwas anderes sei als eine Lsg. von Cl in $AsCl_3$.

Die EE. der Lsgg. von Cl in $AsCl_3$ fallen gleichmäſsig bis zu einer Lsg., die 9 Atome Cl auf 1 Atom As enthält. Aus einer Lsg., die 1 Mol. Cl_2 auf 1 Mol. $AsCl_3$ enthält, beginnt sich bei —48° eine feste Substanz auszuscheiden, aber die Substanz erstarrt nicht als ganzes, sondern enthält noch bis zu —70° fl. Anteile. Die feste Substanz, die sich aus allen von den Vff. untersuchten Gemischen ausscheidet, scheint $AsCl_3$ zu sein. Vff. nehmen deshalb an, daſs kein Arsenpentachlorid gebildet wird, wenn $AsCl_3$ und Cl_2 in den erforderlichen Mengenverhältnissen bei niedriger Temperatur und Atmosphärendruck zusammengebracht werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 632—35. Juni. [März.] Chicago. LEWIS Institute.)
ALEXANDER.

G. Hugot, *Einwirkung von Ammoniakgas auf das Trichlor-, Tribrom- und Trijodarsen.* Wird $AsCl_3$ in dem vom Vf. früher beschriebenen App. (Ann. Chim. Phys. [7] **21**. 5; C. **1900**. II. 835) bei —40 bis —30° mit NH_3-Gas gesättigt, so entsteht gemäſs der Gleichung: $AsCl_3 + 6NH_3 = As(NH_2)_3 + 3NH_4Cl$ Arsenamid und Chlorammonium, letzteres in der zuerst von TROOST beschriebenen ammoniakalischen Form. $AsBr_3$ und AsJ_3 reagieren in analoger Weise. Das *Arsenamid*, $As(NH_2)_3$, bildet ein grauweiſses, amorphes Pulver, unl. in fl. NH_3, an feuchter Luft nur unterhalb 0°, bei gewöhnlicher Temperatur nur in einer NH_3-Atmosphäre beständig. Wird von W. im Sinne der Gleichung:

$$2As(NH_2)_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 6NH_3$$

zers. Oberhalb 0° verliert das Amid langsam NH_3 und geht in Arsenimid, $As_2(NH)_3$, über. Gegen 60° ist die Zers.: $2As(NH_2)_3 = As_2(NH)_3 + 3NH_3$ beendigt. Das *Arsenimid* ist hellgelb, amorph und beständig. Zers. sich im Vakuum bei 100° nicht und zerfällt im W. weniger schnell als das Amid in NH_3 u. As_2O_3. Beim Erhitzen auf 250° geht das Imid unter NH_3-Verlust in Arsennitrid, AsN, über:

$$As_2(NH)_3 = 2AsN + NH_3.$$

Das *Arsennitrid* ist ein orangeroter Körper, welcher sich nahe bei seiner Bildungstemperatur in As und N zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 54—56. [4/7.*].)
DÜSTERBEHN.

Guinchant und **Chrétien**, *Allotrope Zustände des Antimonsulfids. Bildungswärmen.* Vff. haben beobachtet, daſs man sehr leicht ein wahrscheinlich mit dem ROSEschen identisches, lilafarbenes Sulfid erhält, wenn man die Dämpfe des Trisulfids rasch abkühlt. Man erhitzt zu diesem Zweck synthetisches Antimonsulfid in einem Schiffchen im Porzellanrohr im N-Strom auf etwa 850° und schlägt die Dämpfe auf einem Kühler nieder, der bis nahe an das Schiffchen heranreicht. Allmählich scheidet sich in der Nähe des Schiffchens auch schwarzes, in Nadeln kristallisierendes Sulfid ab. Das lilafarbene Sulfid bildet u. Mk. sphärische granatrot durchscheinende Körner, während das rote Sulfid aus formlosen, orangeroten Stückchen besteht. — Das gefällte und das kondensierte, lilafarbene Sulfid verwandeln sich rasch in das schwarze Sulfid, wenn sie entweder trocken auf 220° oder in Ggw. verd. HCl auf 100° erhitzt werden. Diese nicht umkehrbare Umwandlung vollzieht sich um so schneller, je höher die Temperatur ist, ohne daſs

sich ein merklicher Unterschied in den Umwandlungsgeschwindigkeiten der beiden Sulfide feststellen läfst. — D°. des gefällten roten Sulfids 4,120, des lilafarbenen Sulfids 4,278, des geschmolzenen schwarzen Sulfids 4,652, des synthetischen schwarzen Sulfids 4,659. Die von KARSTEN und DITTE gefundenen höheren Werte erklären sich wahrscheinlich durch die Ggw. von gel. Sb im Sulfid. — Umwandlungswärme von 1 Mol. lilafarbenem Sulfid in schwarzes Sulfid = +4,3 Kal., von trocknem gefälltem Sulfid in schwarzes Sulfid = +5,6 Kal., von feuchtem, gefälltem Sulfid in schwarzes Sulfid = +4,2 Kal. und von trocknem Sulfid in trocknes Sulfid = +1,4 Kal. Hieraus berechnen sich die Bildungswärmen unter Zugrundelegung des von BERTHELOT für das gefällte, feuchte Sulfid gefundenen Wertes: Sb_2 + S_3 (Okt.) + W. = Sb_2S_3 (gefällt, feucht) = +34,0 Kal., für das gefällte, trockne Sulfid zu +32,6 Kal., für das lilafarbene Sulfid zu +33,9 Kal. und für das schwarze Sulfid zu +38,2°Kal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 51—54. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

Wolf Johannes Müller, *Zur Passivität der Metalle.* Die Passivität ist durch das Auftreten nichtmetallischer Schichten oder durch die Annahme eines „Zwangszustandes der Moleküle" erklärt worden. Vf. zeigt mit Hilfe der Elektronentheorie, dafs bei passiven Metallen primär stets eine Änderung des Metalles selbst eintreten mufs. An einer lösl. Elektrode erhält man Oxydationswirkungen nur, wenn sie mit höherer Wertigkeit in Lsg. geht. Wäre die Ursache der Passivität eine Oxydschicht, so müfste an einer mit niedriger Wertigkeit in Lsg. gehenden Elektrode eine Oxydationswirkung stattfinden. Geht das Metall nicht in Lsg., so treten primär positive Elektronen aus dem Metall aus, die sekundär oxydieren. Jedes Metall, das Ionen von verschiedener Wertigkeit bilden kann, mufs unter geeigneten Bedingungen Passivitäts-, bezw. Aktivitätserscheinungen zeigen. Das Verhalten der verschiedenen Typen von Passivität, Cr, Pb, Fe, wird durchgegangen und im vollständigen Einklang mit den Folgerungen aus der Theorie des Vfs. gefunden. Vf. glaubt, dafs das passive Fe der sechswertigen, nicht der dreiwertigen Stufe entspricht. Das Auflösen von Pt im Wechselstrom (RUER, Z. f. physik. Ch. **34**. 81) erklärt Vf. mittels seiner Theorie. (Z. f. physik. Ch. **48**. 577—84. 1/7.) W. A. ROTH-Berlin.

Ebenezer Henry Archibald, *Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Rubidiums.* (J. Chem. Soc. London **85**. 776—90. 30/6. Montreal. Mc GILL University. MAC DONALD Chemistry Building. — C. **1904**. I. 1592.) HENLE.

F. K. Cameron und **J. F. Breazeale**, *Calciumsulfat in wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat.* (Vergl. The Journ. of Physical Chem. **7**. 571; C. **1904**. I. 149.) Die Löslichkeitsbestst. wurden bei 25° ausgeführt, das Löslichkeitsgleichgewicht von beiden Seiten erreicht. Die Menge des gel. $CaSO_4$ wurde durch Fällung als Oxalat und Wägung als Oxyd bestimmt; die Menge des Alkalisulfats nach dem Eindampfen der Lösung aus der Differenz ermittelt. Von den tabellarisch und graphisch mitgeteilten Messungen seien folgende Zahlen auszugsweise angeführt:

Löslichkeit von $CaSO_4$ bei variablem K_2SO_4- und Na_2SO_4-Gehalt.

g K_2SO_4 pro l	9,85	19,57	30,66	35,79	40,53	96,00
g $CaSO_4$ pro l	1,446	1,485	1,587	1,213	0,970	0,257
g Na_2SO_4 pro l	9,535	24,369	36,979	46,150	94,220	146,612
g $CaSO_4$ pro l	1,457	1,471	1,563	1,650	1,980	2,234

Die K_2SO_4-Kurve besteht aus zwei Teilen, von denen der obere die Löslichkeit des $CaSO_4$ in K_2SO_4, der untere die Löslichkeit des *Syngenits* in Lsgg. über 32 g

K_2SO_4 pro 1 wiedergibt; der Schnittpunkt beider ist ein Tripelpunkt mit Gips und Syngenit als festen Phasen; derselbe wurde durch direkte Best. bei 32,47 K_2SO_4 und 1,582 $CaSO_4$, durch Extrapolation nach dem Verf. von VAN'T HOFF bei 32,00 K_2SO_4 und 1,585 $CaSO_4$ gefunden. Weitere Verss., die mit Syngenit selbst in K_2SO_4-Lsg. angestellt wurden, stimmen mit den ersteren völlig überein. Die Na_2SO_4-Kurve unterscheidet sich von der K_2SO_4-Kurve dadurch, dafs sie kein stabiles Doppelsalz anzeigt. (The Journ. of Physical Chem. **7**. 335—40. Mai. Washington. Bureau of Soils.) MITTASCH.

George O. Higley, *Über einige Verbindungen des Chroms.* Die vorliegende Abhandlung ist eine Fortsetzung der Unterss. von GUBSER über die Hydrate des Chromichlorids (Diss. Zürich, vgl. WERNER und GUBSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1579; C. **1901**. II. 168).

Wird eine wss. Lsg. äquimolekularer Mengen des *grünen Chromichlorids* (dargestellt aus Cr_2O_3 und konz. HCl nach GUBSER) und H_2PtCl_6 auf dem Wasserbade eingedampft, so wird ein in dünnen rhombischen Platten kristallisierendes Salz (sll. in W. und A., fast unl. in Aceton) erhalten, das sich bei der Analyse u. bei Best. des durch $AgNO_3$ fällbaren Chlors als der Formel $Cr\{Cl[(H_2O)_2]_5\}PtCl_6$ zus. erwies. Die Doppelsalze der Hydrate des Chromichlorids können sich von den beiden Formen $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]^{\cdot}$ oder $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_5\\Cl\end{matrix}\right]^{\cdot\cdot}$ oder von einer dieser beiden Formen mit 1 oder mehreren Doppelmolekülen W. ableiten. Das vorliegende Salz ist der erste Vertreter einer neuen Klasse von Chromiverbindungen, die sich von dem Radikale $\left\{Cr\begin{matrix}[(H_2O)_2]_5\\Cl\end{matrix}\right\}^{\cdot\cdot}$ ableiten.

Violettes Chromichlorid läfst sich in viel kürzerer Zeit als nach der von GUBSER modifizierten RECOURAschen Methode folgendermafsen erhalten: 250 g Chromalaun werden in einem gut gekühlten Gemisch von 1000 ccm konz. HCl und 250 ccm W. gelöst und die filtrierte Lsg. bei +10 bis 15° mit HCl-Gas gesättigt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden in 175 ccm W. gel. und mit HCl-Gas von neuem gefällt. GUBSER fand, dafs das violette Chromichlorid beim Stehen grün wird und beim Erhitzen auf 100° sich vollkommen zers. Verss. des Vfs., das violette Chromichlorid in PELIGOTs Chlorid (I.) überzuführen, führten nicht zu dem gewünschten Resultate. Es entstand entweder das gewöhnliche grüne Chlorid (II.) oder Gemische des violetten und grünen Chlorids. Ein violettes Chromichlorid mit 12 Molekülen W. von der Formel $\{Cr[(H_2O)_2]_6\}Cl_3$ konnte gleichfalls nicht erhalten werden.

I. $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl_2\\H_2O\end{matrix}$ II. $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl\\(H_2O)_2\end{matrix}$ III. $\left\{Cr\begin{matrix}[(H_2O)_2]_4(H_2O)_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ IV. $\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$

Die Lösungswärme des gewöhnlichen violetten und grünen Chlorids ist von RECOURA bestimmt und zu +12,02 K, bezw. —0,04 K ermittelt worden. Vf. hat die Lösungswärme des Deka- u. Tetrahydrats bestimmt. Bei dem ersteren konnte keine Temperaturveränderung ermittelt werden. Die Lösungswärme des Salzes (III.) ist demnach ca. Null. Da RECOURA bei dem gewöhnlichen grünen Salze —0,02 K pro Grammmolekel ermittelt hat, wird die Lösungswärme durch die Verdoppelung der Wassermoleküle im Komplex nur wenig beeinflufst. Als Lösungswärme des Salzes (IV.) wurde als Mittel zweier Bestst. 83,96 K gefunden. Da das Salz dabei in das gewöhnliche grüne Chlorid übergeht, stellt der gefundene Wert praktisch die Hydratationswärme des Tetrahydrats dar.

Violettes Chromibromid, $[Cr(H_2O)_6]Br_3$, wird am besten aus dem violetten Chromi-

sulfat (siehe später) durch Sättigen der wss. Lsg. mit HBr-Gas dargestellt. — *Violettes Chromijodid*, (V.). B. 12,3 g $BaCO_3$ wurden in 30 ccm W. suspendiert und bis zu erfolgter Lsg. HJ-Gas eingeleitet. Dann wurden 14,5 g violettes Chromisulfat zugesetzt, gut gerührt, filtriert und das Filtrat bei 10° mit HJ-Gas gesättigt. V. $\left\{Cr\begin{matrix}[(H_2O)_2]_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right\}J_3$ Dunkelviolette, fast schwarze Kristalle. Die gepulverte Substanz ist olivgrün. Ist sehr hygroskopisch und wie das Bromid l. in A., ll. in Aceton (Unterschied vom violetten Chlorid). Zers. sich beim Stehen unter Abspaltung von HJ. — *Violettes Chromisulfat*, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. B. 100 g Chromalaun werden in einem gekühlten Gemisch aus 100 ccm H_2SO_4 und 330 ccm W. gel., die Lsg. filtriert und bei +15 bis 20° unter gutem Rühren 250 ccm konz. H_2SO_4 zugesetzt.

Christensen und Petersen (J. f. pr. Chem. [2] **40**. 40) haben Doppelfluoride des Vanadins und Chroms mit Co, Ni und Mn dargestellt. Durch Zusatz von VF_3 zu einer Lsg. von $CoCO_3$ in HF wurde ein Doppelsalz, $CoF_2VF_3 \cdot 7H_2O$, bezw. $[Co(H_2O)_6][VF_5(H_2O)]$ erhalten. Nach derselben Methode hat Vf. Doppelfluoride des Chroms mit Zink und Kupfer dargestellt. Das *Zn-Salz* ist analog wie die Salze von Christensen und Petersen zus. Formel: $[Zn(H_2O)_6][CrF_5(H_2O)]$. Die Zus. des *Kupferchromifluorids* entspricht der Formel $[Cu(H_2O)_4][CrF_5(H_2O)]$. Dafs das Cu-Salz nur 5 Mol. H_2O enthält, entspricht der allgemeinen Regel, nach der in den wasserhaltigen Cu-Salzen die Koordinationszahl des Cu 4 beträgt.

Recoura (C. r. d. l'Acad. des sciences **129**. 209) hat durch doppelte Umsetzung von Chromisulfalt und Bariumacetat, sowie durch Auflösen von Chromihydroxyd in der berechneten Menge Eg. ein amorphes *Chromiacetat* erhalten, dem die Formel $Cr(H_2O)_3(C_2H_3O_2)_3$ zuerteilt wird. Es ist anzunehmen, dafs diese Verb. zwar in Lsg., aber nicht im festen Zustande das normale Acetat darstellt. Vf. hat auf verschiedene Weise normales Chromiacetat in kristallisierter Form zu erhalten versucht. Nach vielen vergeblichen Verss. wurde in einem Falle einige Kristalle erhalten, deren Analyse nur annähernd der Formel $Cr(H_2O)_3(C_2H_3O_2)_3$ entsprach. Jedenfalls machen es die Analysenresultate zweifellos, dafs die Verb. nicht 5, sondern 6 Mol. H_2O enthält. Die Verss. sollen fortgesetzt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 613—32. Juni. [24/2.] Ann. Arbor. Mich. Univ. of Michigan.)

Alexander.

R. Abegg und **A. J. Cox**, *Chromat, Bichromat und Chromsäure*. Die Konstante, die das Gleichgewicht $\frac{(Cr_2O_7'')}{(CrO_4'') \cdot (CrO_3)}$ regelt, ist nicht bekannt. Man könnte sie optisch, mittels Potentialbestst. mit für CrO_4'' reversiblen Elektroden oder auf Grund des Löslichkeitsproduktes eines wl. Monochromats ableiten, doch sind die Messungen schwierig. — $HgCrO_4$ hydrolysiert in unl. $HgCrO_4 \cdot 2HgO$ und CrO_3, die bei 50° in einer 0,706-, bei 25° in einer 0,456-n. Lsg. gesättigt ist. Eine $K_2Cr_2O_7$-Lsg. wird sich mit $HgCrO_4$ in der Weise ins Gleichgewicht setzen, dafs die CrO_3-Konzentration obige Werte annimmt. Bestimmt man das Gesamt-Cr u. kennt die Konzentration des $K^{\cdot}$, so kann man alle drei Konzentrationen und die Konstante berechnen. Die Vff. finden bei 50° $k = 0{,}96$ (0,73—1,25) und bei 25° $k = 1{,}08$ (0,96—1,39); Bichromat zerfällt also beim Erwärmen in Monochromat und CrO_3. (Bildungswärme 800 Kal.) Bichromatlsgg. sind weitgehend zu Chromat und CrO_3 zerspalten (in 0,1-n. Lsg. bereits zu 91%). — Um die Hydrolyse der Monochromate zu erklären, bleibt der einzige Ausweg, die H_2CrO_4 als eine relativ schwache S. anzusehen. Die Vff. berechnen den Dissociationszustand des Bichromats aus Gefrierpunktserniedrigungen in angenäherter Übereinstimmung mit den auf analytischem Weg erhaltenen Zahlen. Sie interpretieren die von Ostwald angegebene Gefrierpunktserniedrigung (Z. f. physik. Ch. **2**. 79. 1888) in ihrem Sinne. — Je löslicher ein Monochromat ist, desto leichter erhält man das feste Bichromat (also das

Cu-Salz leichter als das Ba-Salz); Verdünnung mit W. und häufig auch Erwärmen beeinträchtigt die Bichromatausbeute. (Z. f. physik. Ch. **48**. 725—34. 12/7. [Ostern.] Breslau. Anorg.-phys.-chem. Abt. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Trillat, *Über den aktivierenden Einfluſs des Albumins bei der Oxydation durch Mangan.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 807—11. 5/7. — C. **1904**. I. 499.) DÜSTERBEHN.

A. Trillat, *Eigenschaften der kolloidalen Organometallösungen mit Mangan als Basis.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 811—15. 5/7. — C. **1904**. I. 713.) DÜSTERBEHN.

William Ackroyd, *Die Einwirkung von Radiumstrahlen auf die Halogenide der Alkalimetalle und analoge, durch Hitze hervorgebrachte Erscheinungen.* (J. Chem. Soc. London **85**. 812—17. 30/6. Halifax. Municipal Technical School. — C. **1904**. II. 88.) HENLE.

Sir William Ramsay u. **J. Norman Collie**, *Spektrum der Radiumemanation.* (Vergl. Proc. Royal Soc. London **72**. 204; C. **1903**. II. 704.) Die Vff. geben eine ausführliche Beschreibung ihrer Verss., welche, zusammen mit anderen Beobachtungen, bereits früher im Auszug veröffentlicht worden sind (s. S. 179). Nachzutragen ist folgendes: Die ersten Verss., das Spektrum der Emanation photographisch aufzunehmen, haben fehlgeschlagen, da das zu Anfang der elektrischen Entladung auftretende glänzende Spektrum rasch verschwimmt. Bei der neuen Versuchsanordnung war dieser durch die Ggw. geringer Spuren von Fremdstoffen (CO, H, N) verursachte Übelstand zum groſsen Teil beseitigt. Die Ra-Emanation wurde aus einer Lsg. von $RaBr_2$ gewonnen und 14 Tage gesammelt; das gleichzeitig entstandene Knallgas wurde zu W. verbrannt und die übrigen Gase nach Möglichkeit entfernt. Es gelang so, in einer Vakuumröhre die Linien der Emanation zu beobachten, von denen allerdings eine gröſsere Zahl sehr rasch verschwand. Bei einer Beobachtung war nach 5 Minuten nur das primäre und sekundäre Spektrum des H_2 sichtbar, der möglicherweise neben He durch Zerfall des Ra entsteht. Die Linie 5595 ist von PICKERING im Spektrum des Blitzes beobachtet worden. (Proc. Royal Soc. London **73**. 470—76. 22/6. [18/5.].) MITTASCH.

E. Bouty, *Dielektrische Kohäsion des gesättigten Quecksilberdampfes und von Mischungen von Quecksilberdampf mit anderen Gasen.* Vf. benutzt, um ein bei hoher Temperatur nichtleitendes Gefäſs zu haben, einen Quarzballon von 250 ccm Inhalt. Da die dielektrische Kohäsion bei konstantem Volumen von der Temperatur unabhängig ist, lassen sich die bei hoher Temperatur erhaltenen Daten auf Zimmertemperatur beziehen. Die Kohäsion des Hg-Dampfes ist 354, 0,85 von der der Luft, ein recht kleiner Wert, der dem des Argons ähnelt. — Mischt man dem Hg-Dampf CO_2 oder H_2 bei, so werden die Entladungen bläulicher und weniger lebhaft. Die dielektrische Kohäsion der Gasgemische ist gröſser, als sich nach der Mischungsregel berechnet; die Abweichungen sind aber weit kleiner als bei Argongemischen. Mischt man Argon mit Hg-Dampf, so verhält sich der Hg-Dampf wie ein polyatomes Gas. Die dielektrische Kohäsion ist ganz bedeutend gröſser, als sich nach der Mischungsregel berechnet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1691—92. 27/6.) W. A. ROTH-Berlin.

Organische Chemie.

H. Ingle, *Die „Jodzahl" ungesättigter organischer Verbindungen.* Vf. suchte (vgl. J. Soc. Chem. Ind. **21**. 587; C. **1902**. I. 1401) die Best. der Jodzahl zum Ge-

brauch in der strukturellen organischen Chemie heranzuziehen. HÜBLs Meinung, daſs die mit Jod-Quecksilberchlorid erhaltenen Zahlen ein direktes Maſs für die Anzahl der Äthylenbindungen bilden, ist nicht zutreffend; bisher ist eine Erklärung für die Differenz zwischen den theoretischen und beobachteten Jodzahlen nur von HENRIQUES (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **5**. 121) gegeben worden. Die Verschiedenheit hängt vor allem von der angewandten Lösung ab.

Verschiedene Lösungen und Resultate mit ihnen. Die WIJSsche Lsg. wurde nach dessen Originalangaben dargestellt, der Überschuſs des Cl durch Kochen oder gelindes Erwärmen vertrieben. — Modifizierte HÜBLsche Methode (INGLE, a. a. O.). Beide Lsgg. geben meistens gleiche Resultate; in HÜBLs Lsg. ist die Menge des JCl auf die Volumeneinheit bedeutend geringer als in WIJSscher, daher ist es nötig, einen groſsen Überschuſs von JCl anzuwenden; eben deshalb wirkt HÜBLs Lsg. langsamer und gibt bisweilen niedrigere Zahlen als die WIJSsche Lsg. — Modifizierte WALLERsche Lösung. Dargestellt durch Sättigen von HÜBLs Lsg. mit trockener HCl (50 g im Liter). Vermutlich existiert hier JCl in einer schwachen *Verbindung JCl·HCl*, welche zur Addition von JCl zerlegt werden muſs. Ist die Anziehung des JCl durch HCl gröſser als durch die ungesättigte Verb., so findet keine JCl-Addition statt. Die von FAHRION (Z. f. angew. Ch. **14**. 1225) mit dieser Lsg. bestimmten Jodzahlen sind unzuverlässig.

Bildung freier Säure und Einwirkung von Wasser auf Jodchloride. (INGLE, a. a. O.; BAUER, LIEBIGs Ann. **220**. 158; WALDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2029; C. **1902**. II. 93.) Die ungesättigten Verbb. absorbieren JCl aus den verschiedenen Lsgg.; während HÜBLs und WIJS' Rk. findet keine Substitution statt; die während der Rk. gebildete S. rührt von der Einw. von W. auf die Jodchloride her. Der Betrag der gebildeten Halogenwasserstoffsäure hängt wahrscheinlich von der Ionisation und darauffolgenden Hydrolyse der Jodchloride durch W. ab; die Stärke der Hydrolyse richtet sich nach der Natur der an der Doppelbindung hängenden Gruppen; Styrol- und Stilbenjodchlorid sind wahrscheinlich ionisiert wie folgt:

$$\frac{C_6H_5-CH-CH_2J}{Cl\quad -} + \frac{C_6H_5-CH-CH-C_6H_5}{Cl\quad J\quad -} + H_2O =$$

$$HCl + \underset{OH}{C_6H_5-CH-CH_2J}\,; \qquad \underset{OH\ OH}{C_6H_5-CH-CH-C_6H_5} + HCl + HJ.$$

Die B. von *Hydro-* oder *Isohydrobenzoin* wies Vf. durch deren Übergang in Diphenylacetaldehyd beim Kochen mit 20%iger H_2SO_4 nach. HJ wirkt auf überschüssiges JCl unter B. von J und HCl, wodurch die Konzentration der letzteren stets gesteigert und durch Massenwirkung die vollständige Abspaltung des Cl aus dem betreffenden Jodchlorid verhindert wird. (Nachweis Cl-haltigen Reaktionsprod.: INGLE, a. a. O.)

Wässerige KJ-Lösung reduziert die Jodchloride, und man erhält nur richtige, nicht zu niedrige Resultate, wenn man diese Körper verhindert, aufeinander einzuwirken, indem man durch Zusatz von W. vor Zugabe des KJ die Chlf.-Lsg. des Jodchlorids ausfällt (vgl. auch HARVEY, J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1437). Ein groſser Teil der schwankenden Angaben über Jodzahlen ist durch Vernachlässigung dieser Reduktion entstanden.

Die Verschiedenheit hängt weiter ab von der Gegenwart aromatischer und negativer Gruppen, welche mit der Äthylenbindung ungesättigter Körper verbunden sind; diese vermindern die Anlagerung von JCl in einem Grad, welcher dem negativen Charakter proportional ist. Dieser

Einfluſs zeigt sich durch Nichtabsorption von JCl aus Lsgg., welche JCl in schwacher Verb. mit HCl enthalten (WALLERsche Lsg.) und durch gesteigerte Hydrolyse der Jodchloride bei HÜBLs Rk. Ist die doppelte Bindung benachbart einer negativen Gruppe, findet mit modifizierter WALLERscher Lsg. langsame, bei zwei negativen Gruppen gar keine Addition statt. Bei mehreren Doppelbindungen absorbiert die ungeschützte JCl, die geschützten nicht oder unvollständig. Stark negative Nachbargruppen verhindern die Absorption selbst aus HÜBLscher und WIJSscher Lsg. Man ist durch die modifizierte WALLERsche Lsg. befähigt, schon verhältnismäſsig schwach negative Gruppen an einer Äthylenbindung und durch Best. der Jodzahl mit den verschiedenen Lsgg. die wahrscheinliche Lage der Doppelbindungen im Molekül nachzuweisen. Die dreifache Bindung der C-Atome scheint auf JCl weniger anziehend zu wirken als die Doppelbindung. — Merkwürdig verhalten sich die Phenole, besonders *Eugenol;* mit HÜBLscher Lsg. absorbiert es 6 Atome J, indem der Ring an der Addition teilnimmt, mit WALLERscher Lsg. 2 Atome unter alleiniger Rk. der Seitenkette. Die *freien Phenole* scheinen wie ungesättigte cyklische Ketone, ihre *Benzoesäureester* wie gesättigte Verbb. zu reagieren. Vf. teilt die untersuchten ungesättigten Verbb. nach ihrem Verhalten bei der Best. der Jodzahl in 4 Gruppen.

Gruppe I.

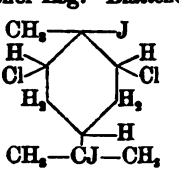
Substanz und Formel	Theoretische Jodzahl	Methode	Gefundene Jodzahl	Jod als HJ oder HCl
Styrol, $C_6H_5—CH=CH_2$	2J = 242,2	WALLER	224,3	
		WIJS	226,6	
		HÜBL, mod.	227	95—109
Stilben, $C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$	2J = 141,1	WALLER	0,0	
		WIJS	131—138	
		HÜBL	140,6	104,7
Pinen (amerikanisches Terpentinöl) $C_{10}H_{16}$	4J = 374 (2J = 187)	WALLER	242	
		HÜBL	374	190
Eugenolbenzoat, $C_6H_5—CO_2—C_6H_3(OCH_3)—CH_2—CH=CH_2$	2J = 95	WALLER	93	
		WIJS	94—95,1	
		HÜBL	94,5—96	23
Isoeugenolbenzoat, $C_6H_5—CO_2—C_6H_3(OCH_3)—CH=CH—CH_3$	2J = 95	WALLER	43—83	
		WIJS	93	
		HÜBL	94,5	66
Eugenol, $HOC_6H_3(OCH_3)—CH_2—CH=CH_2$	2J = 154	WALLER	151	
		HÜBL	445	—
Triphenylmethan, $(C_6H_5)_3CH$		WIJS	—	

Bei Styrol und Stilben stimmen beobachtete und theoretische Jodzahl wahrscheinlich wegen deren Oxydation an der Luft und Polymerisation am Licht (CIAMICIAN u. SILBER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4129) nicht überein. — *Eugenolbenzoatjodchlorid*, $C_{17}H_{16}O_3ClJ$ (I.), aus Eugenolbenzoat u. WIJSscher Lsg. Blättchen

I. $\overset{4}{C_6H_5CO_2}—\overset{3}{C_6H_3(OCH_3)}—\overset{\alpha}{CH_2}—\overset{\beta}{CHCl}—\overset{\gamma}{CH_2J}$

II. $\overset{4}{C_6H_5CO_2}—\overset{3}{C_6H_3(OCH_3)}—\overset{\alpha}{CHCl}—\overset{\beta}{CHJ}—\overset{\gamma}{CH_3}$

III.



aus A.; F. 91°. — *Isoeugenolbenzoatjodchlorid*, $C_{17}H_{16}O_3Cl$ (II.), sehr unbeständig. Hier wird auch das β-Halogen durch Phenyl beeinfluſst. — *Amerikanisches Terpentinöl.* Unter Annahme einer Aufspaltung des Tetramethylenringes bei der

Addition von 4 Atomen Halogen und unter B. des *Jodchlorids* (Formel III.) spricht das Verhalten für die WAGNER-BAEYERsche und gegen die KEKULÉsche Formel.

Gruppe II.

Substanz und Formel	Berechnete Jodzahl	Methode	Gefundene Jodzahl	Jod als HCl oder HJ
Dicyanstilben, $(C_6H_5)_2C_2(CN)_2$ Cis		WIJS	—	
Dicyanstilben, $(C_6H_5)_2C_2(CN)_2$ Trans		„	6,3	
Diphenylmaleïnsäureanhydrid, $(C_6H_5)_2C_2(CO_2)O$	2J = 85	HÜBL	—	
Akonitsäure, $CH_2(COOH)\cdot C_2H(CO_2H)_2$	2J = 145	„	—	
Zimtsäure, $C_6H_5—C_2H_2—CO_2H$	2J = 174	WIJS	15,0	
Zimtsäureäthylester, $C_6H_5—C_2H_2—CO_2C_2H_5$	2J = 146	WIJS	38,0	
Zimtsäureäthylester, $C_6H_5—C_2H_2—CO_2C_2H_5$	2J = 146	HÜBL	16,0	15,5
Dicinnamoylweinsäureanhydrid, $(C_6H_5—C_2H_2—CO_2)_2—C_2H_2(CO)_2O$		HÜBL	—	
Cumarin, $C_6H_4\cdot C_2H_2—CO_2$	2J = 176	„	—	
α-Nitrozimtsäure, $NO_2C_6H_4\cdot C_2H_2\cdot CO_2H$		„	—	
Phenylisocarbostyryl, $C_6H_4C_2H_2ON\cdot C_6H_5$	2J = 118	WIJS	118	
Phenylisocarbostyrylcarbonsäure, $C_6H_4C_2H(CO_2H)ON\cdot C_6H_5$	2J = 96	„	35,5	
Anhydrooxyvinylbenzoesäureanhydrid, $O:(CH=CH—C_6H_4CO)_2O$	4J = 176 2J = 88	„	88	

Diese Gruppe enthält Verbb., welche selbst aus WIJS' oder HÜBLscher Lsg. teils nur Bruchteile der theoretischen Halogenmenge, teils gar kein Halogen aufnehmen. Die Anwesenheit von Äthyl im Zimtsäureester und der Phenyliminogruppe im Phenylisocarbostyryl mindert, wie aus der Tabelle ersichtlich, den negativen Charakter der Verbb. herab; durch Eintritt der Carboxylgruppe wird der negative Charakter wieder derart gesteigert, daſs unvollständige Halogenabsorption stattfindet.

Gruppe III.

Substanz und Formel	Berechnete Jodzahl	Methode	Gefundene Jodzahl	Jod als HCl und HJ
Benzalaceton, $(C_6H_5\cdot CH=CHCO\cdot CH_3$	2J = 158	HÜBL	161	
Dibenzalaceton, $(C_6H_5\cdot CH=CH)_2CO$	4J = 226	WALLER	27	
Dibenzalaceton, $(C_6H_5\cdot CH=CH)_2CO$	(2J = 113)	HÜBL	109	53,5
Benzalcinnamylidenaceton, $C_6H_5\cdot C_2H_2\cdot CO\cdot C_4H_4\cdot C_6H_5$	6J = 294	WIJS	195	
Benzalcinnamylidenaceton, $C_6H_5\cdot C_2H_2\cdot CO\cdot C_4H_4\cdot C_6H_5$	(4J = 195)	HÜBL	195	97
Dicinnamylidenaceton, $(C_6H_5\cdot C_4H_4)_2CO$	8J = 356	WALLER	118	
Dicinnamylidenaceton, $(C_6H_5\cdot C_4H_4)_2CO$	(6J = 265)	WIJS	235	
Dicinnamylidenaceton, $(C_6H_5\cdot C_4H_4)_2CO$	(6J = 265)	HÜBL	245	
Benzalacetophenon, $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO\cdot C_6H_5$	2J = 122	WIJS	71	
Benzalacetophenon, $C_6H_5\cdot CH=CH\cdot CO\cdot C_6H_5$	(J = 61)	HÜBL	56	28

Benzalaceton. Die CH_3-Gruppe neutralisiert den negativen Charakter zum Teil. — *Benzalacetonjodchlorid*, dargestellt mittels WIJSscher Lsg.; farblose Nadeln aus A.; F. 59—60° unter Zers. Mit KJ-Lsg. wird aus der alkoh. Lsg. J frei gemacht; mit $AgNO_3$ wird zuerst Cl abgespalten. Licht zers. die Verb. rasch. — *Benzalcinnamylidenaceton*, aus Zimtaldehyd, Benzalaceton und Ätznatron; gelbe Nadeln

aus A.; F. 108°; wird durch konz. H_2SO_4 dunkelrot gefärbt. — In den meisten dieser Verbb. spielt der Carbonylsauerstoff eine schützende Rolle; ältere Präparate zeigen geringere Jodzahlen als frisch bereitete, wahrscheinlich auch wegen der Oxydation an der Luft oder Polymerisation durch das Licht.

Gruppe IV.

Substanz und Formel	Berechnete Jodzahl	Methode	Gefundene Jodzahl	Jod als HCl und HJ
Tolan, $C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot C_6H_5$	$\begin{cases} 4J = 295 \\ (2J = 147) \end{cases}$	WIJS HÜBL	85 25,5	18,3
o-Nitrophenylpropiolsäure, $NO_2C_6H_4 \cdot C{\equiv}C \cdot CO_2H$	$\begin{cases} 4J = 267 \\ (2J = 133,5) \end{cases}$	HÜBL	132,5	
o-Nitrophenylacetylen, $NO_2C_6H_4.C{\equiv}CH$	4J = 346	HÜBL	—	

Eigentümlicherweise absorbiert o-Nitrophenylacetylen kein Halogen.

Zur Erklärung dieser Resultate tragen vielleicht bei: THIELES Theorie der Partialvalenzen (LIEBIGS Ann. **306**. 87; C. **99**. II. 38) und die Annahme der Vierwertigkeit des O in vielen dieser Verbb., z. B. in den Benzalacetonen (BAEYER und VILLIGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1189; WALDEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 4185). (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 422—28. 30/4. [29/3.] Glasgow.) BLOCH.

F. Flaecher, *Über die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin.* Vf. hat die Eigenschaften des Isoephedrins (NAGAI, Chem.-Ztg. **1890**. 441) in chemischer und optischer Beziehung mit denen des naturellen Pseudoephedrins verglichen und konstatiert, dafs beide Basen identisch sind. Dargestellt wurde das *Isoephedrin* durch 5-stündiges Erhitzen von Ephedrinhydrochlorid mit der 10-fachen Menge 5%ig. HCl im Rohr auf 170—180°. Isoephedrin, $C_{10}H_{15}ON$, tafelförmige Kristalle, F. 117°, $[\alpha]_D = +49{,}07°$ (in 5%ig. absolut-alkoh. Lsg.). Pseudoephedrin, $C_{10}H_{15}ON$, tafelförmige Kristalle, F. 116,5°, $[\alpha]_D = +49{,}83°$ (in 5%ig. absolut-alkoh. Lsg.). Isoephedrinhydrochlorid, farblose Nadeln, F. 179—180°, $[\alpha]^{20}_D = +62{,}15°$ (in 5%ig. wss. Lsg.). Pseudoephedrinhydrochlorid, farblose Nadeln, F. 179°, $[\alpha]^{20}_D = +62{,}05°$ (in 5%ig. wss. Lsg.). Golddoppelsalz des Iso- und Pseudoephedrins, gelbe Nadeln, F. 125—126°. (Arch. der Pharm. **242**. 380—83. 4/7. [15/3.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

P. Carré, *Über die sauren Glycerophosphate.* Die Verss. zur Darst. des sauren Bariumglycerophosphats durch Sättigen der Glycerophosphorsäure mittels $Ba(OH)_2$ in Ggw. von Helianthin oder durch Zers. des neutralen Ba-Salzes durch verd. H_2SO_4 in Ggw. von Helianthin mifslangen insofern, als beim Ausfällen der Lsgg. durch A. stets Gemische von neutralem und saurem Salz erhalten wurden. Das Gleiche ist der Fall, wenn man eine Lsg. des sauren Salzes, erhalten durch Sättigen der S. mit $Ba(OH)_2$ in Ggw. von Helianthin, im Vakuum zur Trockne dampft. Es ist demnach unmöglich, das saure Bariumglycerophosphat aus seiner wss. Lsg. in reiner Form abzuscheiden, weil das Salz durch W. sehr leicht in das neutrale Salz und freie Glycerophosphorsäure zerlegt wird. Die sauren Calciumglycerophosphate des Handels enthalten ebenfalls neutrales Salz. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 805—7. 5/7.) DÜSTERBEHN.

W. Marckwald, *Über einige Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl.* (Berichtigung.) Bei der Beschreibung der *Amylamine* (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1047; C. **1904**. I. 1247) haben MARCKWALD u. HESSE das bekannte Verf. zur *Dar-*

stellung primärer Amine mittels Phtalimidkalium als die „GRAEBE-GABRIELsche Methode" bezeichnet. Hierdurch sollte nicht angedeutet werden, dafs die Genannten an der Auffindung des erwähnten Verf. gleichmäfsig beteiligt waren: GRAEBE u. PICTET (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1173) haben zwar das Methyl- und Äthylphtalimid aus $C_6H_4(CO)_2N \cdot K$ und dem betreffenden Halogenalkyl zuerst dargestellt, doch ist es GABRIELs Verdienst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2224), experimentell erwiesen zu haben, dafs man in der Darst. u. Spaltung von *N*-Alkylphtalimiden eine aufserordentlich vielseitige und leicht anwendbare Methode zur Bereitung primärer Amine besitzt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2540. 9/7. [17/6.] Berlin.) STELZNER.

Marcel Descudé, *Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Methanal.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. I. 1642). Nachzutragen ist folgendes. Die durch Einw. von PCl_3 auf eine wss. Formaldehydlsg. entstehende *Molekularverb.* $4CH_2O + 3HCl$, ist sehr unbeständig; sie wird durch W. sofort in HCl und l. Paraformaldehyd gespalten und verliert über Ätzkalk HCl, ohne aber polymeren Formaldehyd zu bilden. Unter der Einw. der Hitze verändert sich das Verhältnis von CH_2O und HCl und es entstehen u. a. geringe Mengen von Verbb. der Formel $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdots CH_2Cl$. — Die von LÖSEKANN angeblich erhaltene *Verb.* $CH_2O + HCl$ dürfte die Formel $CH_2O < HCl$ und nicht die eines Chlormethylalkohols $ClCH_2OH$ besitzen. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 787—93. 5/7. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Henry Rondel Le Sueur, *Einwirkung der Hitze auf α-Oxycarbonsäuren. Teil I. α-Oxystearinsäure.* (Kurze Referate nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1904**. I. 638; II. 304.) *α-Oxystearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_3$, wurde durch Erhitzen von α-Bromstearinsäure mit wss. KOH dargestellt und kristallisiert aus Essigester oder Chlf. in Nadeln vom F. 91—92°; sie ist zll. in A., Ä., ll. in h. Bzl. Ihr Äthylester, $C_{20}H_{40}O_3$, Nadeln aus verd. A., schm. bei 62—63° und ist unl. in W., ll. in Ä., w. A.; das Amid, $C_{18}H_{37}O_2N$, weifse Platten aus sd. A., hat F. 148—149° und ist unl. in Ä., W., wl. in sd. A. — Die Zers. der α-Oxystearinsäure unter Einw. der Hitze beginnt bei 200° und ist vollständig nach 1-stündigem Erhitzen auf 270—280°; die Reaktionsprodd. sind H_2O, CO, Ameisensäure, α-Oxystearinsäurelaktid, $C_{36}H_{68}O_4$, u. Margarinaldehyd, $C_{17}H_{34}O$.

Margarinaldehyd hat Kp_{36}. 203—204° u. ist ll. in Ä., h. A., wl. in k. A.; sein Semicarbazon, $C_{18}H_{37}ON_3$, Nadeln aus h. A., ist unl. in Ä., W., ll. in h. A.; das Oxim, $C_{17}H_{35}ON$, Platten aus Essigester, ist unl. in W., Ä., wl. in k. A., ll. in h. A. — *α-Oxyheptadekylcyanid*, $C_{16}H_{33} \cdot CHOH \cdot CN$, Platten aus PAe., ist ll. in A. u. Ä. und wird durch Erwärmen mit der dreifachen Gewichtsmenge konz. HCl auf dem Wasserbade in α-Oxystearinsäureamid übergeführt. — Durch Erhitzen der Na-Disulfitverb. des Margarinaldehyds mit Sodalsg. erhält man neben Margarinaldehyd selbst eine in k. Ä. wl. polymere Modifikation desselben von der Zus. $(C_{17}H_{34}O)_3$, Nadeln aus PAe., F. 77—78°, zll. in Bzl., wl. in k. A. und Ä. Durch kurzes Erhitzen auf 245—250° wird dieselbe fast quantitativ in die monomolekulare Form zurückverwandelt; umgekehrt geht letztere beim Aufbewahren allmählich in die polymere Form über. — Die bei der Oxydation des Margarinaldehyds entstehende *Margarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_2$, ist ll. in Ä., wl. in k. A.; ihr Ag-Salz ist ein weifser, gelatinöser Nd. Der Methylester, $C_{18}H_{36}O_2$, Platten aus A., ist ll. in Ä. und Bzl.; der Äthylester, $C_{19}H_{38}O_2$, Platten aus verd. A., ist ll. in Ä., unl. in W.; das Amid, $C_{17}H_{35}ON$, Platten aus A., hat F. 106° und ist unl. in k. Ä., ll. in h. A. — Bei Einw. von Br auf Margarinsäure in Ggw. von P bildet sich *α-Brommargarinsäure*, $C_{17}H_{33}O_2Br$, Platten aus verd. Essigsäure, ll. in A., Ä.; durch Kochen mit KOH

wird diese S. verwandelt in *α-Oxymargarinsäure*, $C_{17}H_{34}O_3$, Platten aus Chlf., F. 89°, zll. in Ä., fast unl. in kaltem A. Das Ag-Salz der Oxysäure, $Ag \cdot C_{17}H_{33}O_3$, ist ein weifser, amorpher Nd.

α-Oxystearinsäurelaktid, $CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH<^{O \cdot CO}_{CO \cdot O}>CH \cdot (CH_2)_{15} \cdot CH_3$, kristallisiert aus Ä. in mkr. Nadeln vom F. 88,5—90,5°, ist unl. in k. A., k. Ä., ll. in h. Ä., sll. in Chlf., liefert beim Kochen mit verd. alkoh. KOH α-Oxystearinsäure und wird durch Erhitzen unter Atmosphärendruck in CO u. Margarinaldehyd zers.; bei 270—280° ist das Laktid indes im Gegensatz zu α-Oxystearinsäure selbst noch ziemlich beständig. (J. Chem. Soc. London **85**. 827—38. 30/6. London SE. St. Thomas's Hospital.) Henle.

Jul. Tröger u. **Otto Lüning**, *Beiträge zur Kenntnis der chlorierten Acetonitrile.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (vgl. J. Tröger, J. f. pr. Chem. [2] **50**. 446; C. **95**. I. 19) haben Vff. zunächst versucht, das von A. Weddige (J. f. pr. Chem. [2] **33**. 76) und N. Tscherwen-Iwanoff (J. f. pr. Chem. [2] **44**. 142) beschriebene *tripolymere Trichloracetonitril*, $(CCl_3CN)_3$, in alkoh. Lsg. mittels Zn-Staub zu reduzieren. Hierbei trat aber eine Aufspaltung des Triazins ein, u. es war nicht möglich, zum symm. Cyanurtrimethyl, $(CH_3CN)_3$, zu gelangen. Im Anschlufs an die Mitteilungen von Weddige u. Körner (J. f. pr. Ch. [2] **31**. 176) u. Bisschopinck (Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**. 732) haben die Vff. hierauf an dem *Monochloracetonitril* die polymerisierende Wirkung des Halogenwasserstoffs geprüft. Es zeigte sich, dafs beim Einleiten von HCl-, bezw. HBr-Gas in das reine Nitril bei Ausschlufs von Feuchtigkeit zunächst allerdings kristallin. Additionsprodd. entstehen, die aber derartig labil sind, dafs sie schon durch Stehenlassen selbst im Vakuumexsikkator wieder in ihre Komponenten zerfallen. Man gelangt nicht immer zu diesen labilen Additionsprodukten, sondern es findet manchmal nur durch Stehenlassen des vor Feuchtigkeit geschützten, mit Halogenwasserstoff gesättigten Nitrils ein Übergang der labilen in eine relativ beständige Verb. statt. Durch Einw. von H_2O auf obige labile Additionsprodukte entsteht im Gegensatz zu Bisschopincks Beobachtung das sekundäre Amid, $(CH_2ClCO)_2NH$. Das Additionsprod. mit HCl enthält nur 1 HCl gebunden, während bei dem HBr-Prod. auffallenderweise 1 HBr auf 2 Mol. Nitril gebunden zu sein scheint.

Monochloracetonitril und Chlorwasserstoff. Leitet man gut getrockneten gasförmigen HCl in Monochloracetonitril und fügt Ä. hinzu, so erhält man nach erneutem Einleiten von HCl ein weifses, feinkristallinisches Additionsprod.; unterläfst man aber den Ä.-Zusatz, so erfolgt die B. von *Monochloracetimidchlorid*, $CH_2(Cl)CCl:NH$; warzenähnliche Kristalle. Bereits mit H_2O wird es unter Abspaltung von NH_4Cl in das von W. König (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 1; C. **1904**. I. 639) beschriebene *Dichlordiacetimid*, $(CH_2ClCO)_2NH$, verwandelt; weifses, feinkristallinisches Pulver oder glänzende, weifse Blättchen oder Nädelchen, F. 195° unter Zers. (nach König 189°). Es reizt die Nasenschleimhaut nicht, so dafs Königs Beobachtungen sich wohl auf ein unreines Präparat beziehen müssen. — Monochloracetonitril und Bromwasserstoff. Leitet man trockenen HBr in Monochloracetonitril ein, so bleibt meistens die Fl. klar, und nur unter scheinbar ganz zufälligen Bedingungen tritt die Abscheidung eines äufserst labilen HBr-Additionsprod. ein. Bleibt jedoch diese labile Verb. mit dem Nitril im verschlossenen Rohre stehen, so geht sie in die stabile Verb. über, die man auch erhält, wenn man mit HBr gesättigtes Monochloracetonitril einige Tage stehen läfst. Bezüglich der näheren Daten bei der Darst. dieser Verb., die sich nicht völlig reinigen liefs u. ein weifses, mikrokristallinisches Pulver (F. 143° unter Zers.) bildet, mufs auf das Original ver-

wiesen werden. Die Analysen lassen auf nebenstehende Formel schliefsen. Gibt man zu dem *HBr-Prod. des Monochloracetonitrils* H_2O, so scheidet sich das bereits oben erwähnte Dichlordiacetimid aus. Bei der Umsetzung mit p-toluolsulfinsaurem Salze in alkoh. Lsg. im Rohr entstand dasselbe Prod. (F. 164°, wahrscheinlich *p-Ditolylsulfondiacetamid*, $[CH_2(SO_2C_7H_7)CO]_2NH$), das die Vff. auch aus dem Dichlordiacetamid, welches aus dem Prod. ($CH_2ClCN + HCl$) bereitet war, durch analoge Behandlung erhielten.

$CH_2Cl \cdot C{=}NBr$
$CH_2Cl \cdot C{=}NH$

Bei Darst. des sogen. HBr-Prod. des Monochloracetonitrils resultierten wiederholt Verbb., die scheinbar wenig oder kein Brom enthielten, und die dennoch mit H_2O unter B. des sekundären Amids reagierten. Die Versa. werden fortgesetzt. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 347—58. 30/4. Braunschweig. Pharm.-chem. Lab. d. Herzoglich Techn. Hochschule.) VOLLAND.

L. Francesconi und **A. Bastianini**, *Über einige Hydroxamsäuren.* Die Amide der einbasischen SS. mit niederem Mol.-Gew., wie *Acetamid*, *Propionamid* und *Butyramid*, reagieren leicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Hydroxylaminchlorhydrat unter B. der entsprechenden Hydroxamsäuren (*Acet-*, *Propion-* und *Butyrhydroxamsäuren*). *Capronamid* reagiert erst bei Wasserbadtemperatur, mit A. angefeuchtet schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin nimmt also bei den Amiden mit der Zunahme des Mol.-Gew. ab. *Chloracetamid* liefert in der Wärme die entsprechende *Monochloracethydroxamsäure*. Von den aromatischen Amiden reagiert das *Benzamid* weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch im Wasserbade. *Harnstoff*, *Oxamid*, *Succindiamid* u. *Phtaldiamid* reagieren weder in der Kälte, noch bei 100°, wohl aber bei höherer Temperatur, indes zers. sich die dabei entstehenden Rk.-Prodd. — Zur Darst. von z. B. *Chloracethydroxamsäure*, $C_2H_4O_2NCl = CH_2ClC(:NOH)OH$, werden äquimolekulare Mengen von Monochloracetamid und Hydroxylaminchlorhydrat (2—3 g) im Wasserbade etwa 2 Stunden erhitzt und dann durch Extraktion mit Bzl. von dem gleichzeitig entstandenen NH_4Cl getrennt. Aus Bzl. glänzende Blättchen, F. 108° unter Zers., fast unl. in k., sll. in sd. Bzl., k. A., W., Ä. Färbt $FeCl_3$-Lsg. intensiv rot, reduziert FEHLINGsche Lsg., zeigt schwach saure Rk. u. gibt mit Kupferacetat einen voluminösen, grünen Nd. Die charakteristische Rotfärbung mit $FeCl_3$ zeigten auch die analog erhältlichen *Acet-*, *Propion-*, die bisher unbekannte *Butyrhydroxamsäure*, F. 127°, sll. in k. A. und in W., unl. in Ä. u. Bzl., und die *Capronhydroxamsäure*. Die Extraktion dieser SS. geschah mit A. u. durch darauffolgendes Fällen mit Ä. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 428—34. 24/6. [1/3.].) ROTH-Breslau.

L. Francesconi und **U. Cialdea**, *Über gemischte organisch-anorganische Anhydride.* Wie bereits angegeben (vergl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 74; C. **1903**. II. 656), lassen sich die nitrosoorganischen Anhydride durch Einw. von Nitrosylchlorid auf die betreffenden, gekühlten organischen Silbersalze gewinnen. Den früheren Angaben ist nachzutragen, dafs zur Reinigung der Rk.-Prodd. sich die Dest. in einem gut trocknen CO_2-Strom empfiehlt, und dafs die Verbrennungen wegen der Explodierbarkeit der Anhydride besondere Schwierigkeiten boten. Bezüglich der benutzten App. zur Darst. und zur Analyse sei auf das Original verwiesen. Dem *Nitrosylacetat* (l. c.) ähnelt sehr das *Nitrosylpropionat*, CH_3CH_2COONO, goldgelbe Fl., Kp. wohl gegen 60°, sich leicht in N_2O_3 und Propionanhydrid zers. Weit unbeständiger gegen Licht, Wärme u. Feuchtigkeit ist das analog erhältliche *Nitrosylbenzoat*, C_6H_5COONO, gelbes Öl. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 435—46. 24/6. [4/3.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Oswald Silberrad u. **Thomas Hill Easterfield**, *Studien über Carboxyglutarsäureäthylester.* (Kurze Referate nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 22 u. 308). Bei Einw. von J auf Na-Carboxyglutarsäureester in Toluollag. entsteht *α-Jodcarboxyglutarsäureäthylester*, $C_2H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CJ(CO_2C_2H_5)_2$, blafsbernsteinfarbiges, schweres, leicht J abspaltendes Öl; in derselben Weise oder auch durch Behandlung von Carboxyglutarsäureester mit Br bezw. Cl bei 40° sind zu erhalten *α-Bromcarboxyglutarsäureäthylester*, $C_2H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2C_2H_5)_2$, farbloses Öl, D^{15}_4 1,325, u. *α-Chlorcarboxyglutarsäureäthylester*, $C_2H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2C_2H_5)_2$. — *α-Carboxy-Δ^{α,β}-glutakonsäureäthylester* ist ein farbloses Öl vom Kp_{18} 173—176°; verseift man dasselbe mittels HCl u. läfst das sirupöse Reaktionsprod. einige Zeit im Vakuumexsikkator stehen, so erhält man Glutakonsäure. (J. Chem. Soc. London **85**. 862—64. 30/6. Cambridge. Univ.-Lab.) HENLE.

Thomas Stewart Patterson, *Vergleich der Werte für die Drehungen des Methyl-, Äthyl- und n-Propyltartrats bei verschiedenen Temperaturen.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 24.) Die bei 61,5° schm. Modifikation des *Methyltartrats* wurde erhalten durch Esterifizieren von Weinsäure mittels HCl, Dest. des Reaktionsprod., Auflösen in Bzl., Zusatz eines aus Äthyltartrat und CH_3OH bereiteten Kristalls, dessen F. allmählich auf 59° gestiegen war, und nochmalige Dest.; die so gewonnene Substanz kann ohne Änderung des F. aus W. oder Bzl. umkristallisiert werden, hat $[\alpha]_D^{16,8} = +1,83°$, $[\alpha]_D^{99} = +6,15°$ u. ist in W. u. Bzl. viel weniger l. als die bei 48° schm. unbeständige Modifikation. — *n-Propyltartrat* hat Kp_{17} 171 bis 172° und zeigt $[\alpha]_D^{17} = +12,39°$, $[\alpha]_D^{98,5} = +17,28°$. (J. Chem. Soc. London **85**. 765—76. 30/5. Leeds. Universität.) HENLE.

G. Baugé, *Über ein kristallinisches Chromotartrat.* Über den Inhalt der vorliegenden Abhandlung ist im wesentlichen bereits auf S. 25 referiert worden. Neu ist eine eingehende Beschreibung der Versuchsanordnung. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 779—83. 5/7.) DÜSTERBEHN.

Edward Frankland Armstrong, *Studien über Enzymwirkung II. Geschwindigkeit der durch sucroclastische Enzyme veranlafsten Reaktionen, mit Beziehung auf das Massenwirkungsgesetz.* (Forts. von J. Chem. Soc. London **83**. 1305; C. **1904**. I. 86.) Als sucroclastisch, bezw. glucosidoclastisch, amyloclastisch etc. bezeichnet Vf. Enzyme, welche Disaccharide, bezw. Glucoside, Stärke etc. hydrolysieren. Von BROWN und GLENDINNING ist hervorgehoben worden, dafs der Hydrolyse eine Verb. des Hydrolyten mit dem Enzym vorausgeht, und dafs aus dieser Tatsache der eigenartige Reaktionsverlauf zu beurteilen ist. In vorliegender Arbeit befafst sich Vf. mit der Anfangsperiode des Reaktionsverlaufes, in welchem die Prodd. der Hydrolyse noch in geringem Betrage vorhanden sind. Die Gewinnung der Enzyme Laktase, Emulsin und Maltase wird beschrieben; die ersteren zwei hydrolysieren *Milchzucker*, das letzte nur *Maltose*. Für Milchzucker ist das Temperaturoptimum bei 35°; die Verss. wurden daher bei 35—37° ausgeführt, die mit Maltose bei 30°. Die Versuchsmethode war die übliche; als Mafs der hydrolysierten Menge diente die Reduktion von Kupfer (Modifikation der PAVYschen Methode von CROFT HILL); aus dem Betrag der Umsetzung wurde der Geschwindigkeitskoeffizient k erster Ordnung (für die Zuckerkonzentration) berechnet.

Aus den mitgeteilten Tabellen ist ersichtlich, dafs, in Übereinstimmung mit BROWNs Beobachtungen an Invertase, bei höherer Zuckerkonzentration und geringer Enzymmenge nicht k, sondern die absolute umgewandelte Menge konstant ist. Bei verhältnismäfsig grofser Enzymmenge dagegen ist der hydrolysierte Betrag nahezu proportional der Zuckerkonzentration, so dafs das Massenwirkungsgesetz in ein-

fachster Form gilt; aufserdem ist bei nicht zu hoher Enzymkonzentration die Geschwindigkeit der Hydrolyse jener proportional. Sehr geringe Mengen des Enzyms hydrolysieren nur eine geringe Menge Zucker, worauf die Einw. aufhört, ein Beweis dafür, dafs auch die Prodd. der Hydrolyse (in diesem Falle Glucose u. Galaktose) fähig sind, sich mit den Enzymen zu verbinden und sie aufser Aktion zu setzen. Allgemein lassen sich im Reaktionsverlauf 3 Perioden unterscheiden: In der 1. ist die Umwandlung eine lineare Funktion der Zeit, während sie in der 2. von der Konzentration des Zuckers abhängt. Die Länge der 2 Perioden ist durch das Verhältnis der Enzymmenge zur Zuckermenge bedingt; bei hoher Enzymkonzentration fällt die 1. Periode weg.

In Übereinstimmung mit dem Nachweis von E. FISCHER, dafs zwischen der Konstitution des Zuckers und der des Enzyms, welches ihn zu hydrolysieren vermag, eine enge Beziehung existiert, zeigen die Beobachtungen des Vfs., dafs die Hydrolyse in erster Instanz eine Vereinigung des Enzyms mit dem Hydrolyten ist; die Geschwindigkeit der Umsetzung hängt ab von der Ausdehnung, welche diese Verb. nimmt, sowie von der Bereitwilligkeit des Komplexes zu zerfallen. Der Betrag des jeweils in der Lsg. mit dem Enzym verbundenen Zuckers ist (in äufserer Anlehnung an die Bezeichnung von ARRHENIUS) als aktive M. desselben zu betrachten. Da neben dem Enzym noch die W.-Molekeln sich mit dem Zucker zu verbinden streben, so findet gewissermafsen ein Wettstreit statt, der zu einem Gleichgewichtszustande führt, wobei noch in Betracht kommt, dafs auch die Prodd. der Hydrolyse in diesen Wettstreit einbezogen werden. Unter diesem Gesichtspunkt erörtert Vf. die verschiedenen, hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse möglichen Fälle und findet durchweg eine Bestätigung der Theorie; so folgt z. B. ohne weiteres, dafs bei grofser Zuckerkonzentration neben geringer Enzymmenge die absolute umgewandelte Menge konstant sein mufs. Die Formel von HENRI vereinigt in einem einfachen Ausdruck die lineare und die logarithmische Periode, zieht aber die 3. Periode nicht in Betracht, wo eine Einw. der Rk.-Prodd. zutage tritt; die letztere Periode ist auch von BROWN und GLENDINNING übersehen worden. Die zwischen den Enzymen bestehenden Unterschiede beruhen 1. auf spezifischen Unterschieden der Enzyme. 2. Unterschieden der Zus. der Hydrolyten und 3. auf Unterschieden in der Stabilität derselben. Eine vergleichende Unters. wird dadurch erschwert, dafs nur in den seltensten Fällen ein Enzym mehrere Zuckerarten zu zerlegen vermag. (Proc. Royal Soc. London **73**. 500—16. 7/7. [5/4.].)

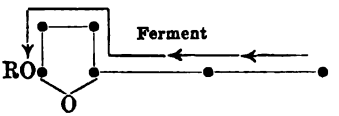
MITTASCH.

Edward Frankland Armstrong, *Studien über Enzymwirkung. III. Einfluſs der Reaktionsprod. auf die Geschwindigkeit der von sucroclastischen Enzymen veranlafsten Reaktionen.* Die Abhandlung beschäftigt sich mit der Frage, in welchem Umfange die Wirkung eines Enzyms durch das eine oder andere Prod. der Hydrolyse beeinflufst wird. Das Ergebnis ist, dafs eine enge Beziehung zwischen der Zus. der Hexose und der des Enzyms die Grundlage zur Verb. beider bildet. Bei der Hydrolyse des *Milchzuckers* durch Laktase ist die in der 3. Periode eintretende Verzögerung fast gänzlich durch Galaktose bedingt, während Zufügung von Glucose oder Fruktose beinahe ohne Wirkung ist. Die gewonnenen Resultate werden mit früheren Beobachtungen E. FISCHERS zu folgender Tabelle vereinigt, wobei in der zweiten Spalte die Verbb. verzeichnet sind, die allein durch das Enzym der ersten Spalte hydrolysiert werden.

Hieran schliefst Vf. Betrachtungen über die eigentümliche Zus. der *Zuckerarten* und der der Enzyme, welche zu einer Art Umschlingung der Zuckermolekel in der Reihe der C-Atome im Stande sind. Es ist bemerkenswert, dafs Glucose, Mannose und Fruktose, die im Gegensatz zur Galaktose leicht und mit ungefähr gleicher Geschwindigkeit hydrolysiert werden, sämtlich auf eine gemeinsame Enolformel

Enzym	Hydrolyt	Einw. der Glucose	Einw. der Galaktose	Einw. der Fruktose
Laktase	β-Galaktoside	Keine Einw.	Verzögerung	Keine Einw.
	(z. B. Milchzucker, β-Alkylgalaktoside)			
Emulsin	β-Glucoside	Beträchtliche Einw.	Geringe Einw.	Keine Einw.
	(z. B. die meisten natürlichen Glucoside, β-Alkylglucoside)			
Maltase	β-Galaktoside	Desgl.	Desgl.	Desgl.
	α-Glucoside	Desgl.	Desgl.	Desgl.
	(z. B. Maltose, α-Alkylglucoside)			
	α-Galaktoside	Desgl.	Desgl.	Desgl.
	(z. B. α-Alkylgalaktoside)			
Invertase	Fruktoside	Keine Einw.	—	Verzögerung
	(z. B. Rohrzucker, Raffinose, Gentianose, Manneotetrose)			

zurückzuführen sind. Die auf eine Ersetzung des Radikals R in der Gruppe RO durch H hinzielende Einw. des Fermentes wird durch beistehendes Schema wiedergegeben, dessen Berechtigung durch einige Beobachtungen an Derivaten der Hexosen erwiesen wird. So kann jede Hexose zwei stereoisomere Hexoside (z. B. α- u. β-Methylglucosid) geben, die sich nur durch verschiedene relative Stellung der RO-Gruppe und eines H-Atoms zum C-Atom unterscheiden und doch verschiedene Enzyme zu ihrer Spaltung forden. Es ist nicht ein bloſses Haften des Enzyms an der Zuckermolekel nötig, sondern dieses Anhaften muſs sich über die ganze Kette der Hexose erstrecken. (Proc. Royal Soc. London **73**. 516—26. 7/7. [5/4.].) MITTASCH.



Edward Frankland Armstrong und **Robert John Caldwell**, *Studien über Enzymwirkung. IV. Sucroclastische Wirkung der Säuren im Vergleich mit der der Enzyme.* Die Unters. erstreckte sich auf die *Inversion des Milchzuckers*, die im Gegensatz zu der des Rohrzuckers noch wenig erforscht ist. Da Milchzucker bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam hydrolysiert wird, wurden die Verss. bei 60° und mit ziemlich hohen Konzentrationen (meist 18%) ausgeführt. Die durch HCl oder H_2SO_4 veranlaſste Hydrolyse wurde mit Hilfe von Rotationsmessungen verfolgt. Hierbei wurde festgestellt, daſs die Spaltung im allgemeinen dem logarithmischen Gesetz folgt; bei hohen Konzentrationen findet, jedenfalls infolge einer bis zum gewissen Grade stattfindenden Umkehr der Rk., eine Abweichung hiervon statt. Die Inversionsgeschwindigkeit ist wie bei der Maltose verhältnismäſsig gering; die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 60° für Milchzucker 3,53, Maltose 4,44, Rohrzucker 43,78. Hiermit steht in naher Beziehung, daſs Maltose u. Milchzucker sehr verwandte Struktur besitzen, und $^1/_2$ Mol. noch die Zus. der Glucose aufweist, während Rohrzucker weder Eigenschaften der Glucose, noch der Fruktose zeigt.

Der Geschwindigkeitskoeffizient k wird wie im Falle des Rohrzuckers durch Steigerung der Zuckerkonzentration p erhöht, wobei das empirische Gesetz gilt $k = 2{,}27\ (1 + 0{,}002\ p)$; für Rohrzucker gilt nach ARRHENIUS $k = 19{,}26\ (1 + 0{,}0131\ p)$. Die Rk.-Prodd. üben einen beschleunigenden (statt im Falle der Enzyme einen verzögernden) Einfluſs aus, und zwar ist dieser nicht selektiver Natur. Steigerung der Temperatur bewirkt, wie durch weitere Verss. bei 74 u. 99° gefunden wurde, eine Zunahme von k um 14% pro Grad. Zugabe von KCl hat bei 74° eine höhere Be-

schleunigung zur Folge als bei 60°. Da Maltose nur wenig rascher hydrolysiert wird wie Milchzucker und einen kleineren Temperaturkoeffizienten hat, so muſs es eine Temperatur geben, bei der beide Zuckerarten gleich rasch invertiert werden; diese Temperatur wird durch Rechnung = 77° gefunden.

Der groſse Unterschied zwischen der Wirkung der Enzyme und der SS. wird durch die Tatsache beleuchtet, daſs, während eine gewisse, nicht zu groſse Menge Laktase in 5%ig. Lsg. bei 35° in ca. 1 Std. $^1/_4$ des möglichen Umsatzes bewirkte, 2 n. HCl bei gleicher Temperatur hierzu 5 Wochen brauchen würde. — Übereinstimmend mit dem Fall der Hydrolyse durch Enzyme ist auch bei der Inversion durch SS. anzunehmen, daſs durch Verb. eines Teiles des Zuckers mit der S. ein aktives System gebildet wird, das allein direkt umgewandelt wird. Da die W.-Molekeln sowohl die Zucker- wie die S.-Molekeln anziehen, so ergibt sich ein Gleichgewichtszustand von W., Zucker und S., der von den relativen Mengen dieser Stoffe abhängt. Bei der gewöhnlich angewandten hohen S.-Konzentration fällt die erste, lineare Periode des Reaktionsverlaufes weg, sie ist aber bei geringer S.-Konzentration zu erwarten und wurde tatsächlich mit $^1/_{100}$-n. HCl gefunden. Der Unterschied im Verhalten der Enzyme und der SS. ist hauptsächlich, wenn nicht gänzlich zurückzuführen, 1. auf die stärkere Affinität der Enzyme zu den Zuckerarten, 2. auf das verschiedene Verhalten der Hydrolysten gegen W., das aus der verschiedenen Natur beider (kolloid — kristalloid) resultiert. (Proc. Royal Soc. London **73**. 526—37. 7/7. [5/4.].) MITTASCH.

Henry E. Armstrong, *Enzymwirkung in Beziehung auf die elektrolytische Dissociationshypothese und die Erscheinungen der Lebenstätigkeit.* In den von E. F. ARMSTRONG (s. die vorst. Reff.) beobachteten Tatsachen findet Vf. eine neue Bestätigung dafür, daſs die Ionentheorie der chemischen Umsetzung nicht stichhaltig sei, und daſs es sich statt um Dissociation in Wirklichkeit um Associationen handle. Der selektive Charakter der Wirkung der Enzyme weist darauf hin, daſs sie die Carbohydrate mit dem W. in Verb. bringen, indem sie sich selbst mit beiden verbinden. Auch im Falle der Hydrolyse durch SS. herrscht keine Übereinstimmung mit der Ionentheorie. Vf. weist auf seine früheren Veröffentlichungen über diesen Gegenstand und auf die Bedeutung der Frage für die vitalistische Theorie hin. Im lebenden Organismus finden die Enzymrkk. innerhalb des verwickelten Protoplasmakomplexes statt, und nur unter ihrer Einw. ist es möglich, daſs von zwei optischen Isomeren nur die eine Verb. entsteht. Der Protoplasmakomplex kann betrachtet werden als bestehend aus einem Gerüstwerk, das als Unterlage für die Best. der chemischen Umwandlungen in verschiedenen Richtungen dient, wie sie für die Aufrechterhaltung des Lebensprozesses und des Wachtums nötig sind. (Proc. Royal Soc. London **73**. 537—42. 7/7. [5/4.].) MITTASCH.

Felix Ehrlich, *Über den neuen optisch-aktiven Nichtzucker, das Isoleucin.* (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. 775—803. — C. **1904**. I. 1645.) MACH.

G. Rudorf, *Innere Reibung von Lösungen.* FAWSITT (cf. S. 198) hat für *Harnstofflösungen* andere Werte für die innere Reibung gefunden als der Vf. (Z. f. physik. Ch. **43**. 257; C. **1903**. I. 1113). Der App. des Vfs., der aus einer spiraligen Kapillarröhre bestand, hat systematische Fehler verursacht. Die einfache Formel $\eta = 1 + a\,n$ genügt meist zur Berechnung. Ist die prozentuale Differenz zwischen der beobachteten u. der berechneten Reibung der Normalität proportional, so polymerisiert sich der Körper in Lsg., ist sie n^2 proportional, so bildet der gel. Körper mit dem Lösungsmittel Komplexe. Letzteres ist bei dem von FAWSITT studierten Dimethylharnstoff der Fall. An eigenen Zahlen und solchen von FAWSITT zeigt

Vf., daſs die Reibung einer Lsg. von mehreren Substanzen gleich dem Prod. der Reibung der einzelnen Substanzen ist. (Z. f. Elektrochemie **10**. 473—74. 15/7. [10/6.] London.) W. A. ROTH-Berlin.

G. Korndörfer, *Über das Isokreatinin.* E. POULSON hat kürzlich (S. 30) den Nachweis geführt, daſs das von THESEN aus dem Fischfleich isolierte, gelb gefärbte Isokreatinin mit dem gewöhnlichen, farblosen Kreatinin identisch ist. Vf., der sich zur gleichen Zeit mit diesem Gegenstand beschäftigte, bestätigt die Angaben POULSONs. Die Entfärbung des Isokreatinins gelang durch Überführung desselben in das Pt-Salz, bezw. in das Hydrochlorid. Beide Verbb. stimmten mit denjenigen des gewöhnlichen Kreatinins in Form und Zus. völlig überein. Das Gleiche war der Fall bei dem Kreatinin und dem aus Isokreatininhydrochlorid regenerierten farblosen Isokreatinin. Auch in den Goldsalzen und Pikraten beider Kreatinine, in den Löslichkeitsverhältnissen, in der Refraktion, in dem Reduktionsvermögen, in dem Verhalten gegen $KMnO_4$, sowie in den gesamten Rkk. lieſs sich keine Verschiedenheit konstatieren. (Arch. der Pharm. **242**. 373—79. 4/7. [10/5.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Hugo Kauffmann u. **Alfred Beisswenger**, *Über Fluoreszenz. Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.* (5. Mitteilung.) Die von den Vff. früher ausgesprochene Vermutung, daſs der auffallende Wechsel der optischen Eigenschaften des 3-Aminophtalimids (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2494; C. **1903**. II. 567) durch Tautomerie bedingt sei, hat sich nicht bestätigt; diese Erscheinung ist vielmehr auf *Zustandsänderungen im Benzolring* zurückzuführen. Der Beweis stützt sich auf die Feststellung folgender drei Punkte: 1. Der *Fluoreszenzwechsel* ist eine allgemeine Eigenschaft fluoreszierender Amine. 2. Verhinderung etwa möglicher Tautomerie durch Einführung von Alkylen oder Arylen hebt den Fluoreszenzwechsel nicht auf. 3. Das Mol.-Gew. ist in associierenden Lösungsmitteln das einfache.

Zu Punkt 1. Verss., die Gröſse des schon mehrfach beobachteten Farbwechsels der Fluoreszenz auf spektroskopischem Wege zu ermitteln, verliefen bisher resultatlos. Die Vff. haben daher vom *3-Aminophtalimid* stark verd. Vergleichslsgg. hergestellt und diese nach dem Übergang ihrer Fluoreszenz von grün über blau nach violett, also im Sinne abnehmender Wellenlänge geordnet:

Lösungsmittel	Fluoreszenzfarbe	Lösungsfarbe	Dispersion des Lösungsmittels*)
1. Wasser	grün	gelb	326
2. Eisessig	↓	↓	374
3. Alkohol (absol.)	blaugrün	↓	330
4. *iso*-Butylalkohol	↓	↓	378
5. Pyridin	↓	↓	—
6. Amylen	↓	↓	461
7. Chloroform	blau	blaſsgelb	—
8. Aceton	↓	↓	388
9. Anisol	↓	↓	1086
10. Thiophen	blauviolett	↓	1086
11. Äther (absol.)	↓	↓	351
12. Benzol	violett	farblos	1056

*) Gemessen durch Differenz der Wellenlänge $H_\gamma - H_\beta$, nach der Tabelle von LANDOLT-BÖRNSTEIN berechnet und mit 10^5 multipliziert.

Wie aus den Zahlen der Dispersion ersichtlich, folgen die Lösungsmittel keineswegs der KUNDTschen Regel, die angibt, daſs die Farbe um so weiter nach rot

hinrückt, je gröfser die Dispersion ist. Die Reihenfolge der Lösungsmittel für andere fluoreszierende Amine, wie *3-Aminophtalanil* (s. S. 522), *o-Aminozimtsäure* und deren Äthylester, *3,6,7-Aminodiphenylchinoxalin* und *meso-Anthranin* ist fast dieselbe. Die Fähigkeit des Fluoreszenzwechsels kommt nicht nur den in A. grün, sondern auch den in diesem Lösungsmittel bereits violett oder gelb bis rot fluoreszierenden Aminen zu, nur äufsert sie sich dann in etwas anderer Weise (vgl. Original). Bei gefärbten Stoffen geht dem Fluoreszenzwechsel parallel eine Farbenänderung der Lsg., die aber auch nicht fluoreszierende Amine besitzen. Somit können diejenigen Änderungen im Molekül, die fluoreszierende Amine durch den Fluoreszenzwechsel verraten, auch bei nicht fluoreszierenden Verbindungen auftreten. Es lösen sich z. B. *m-* und *p-Nitranilin* in A. gelb, in Lg. farblos; aus der Lg.-Lsg. scheiden sich beim Stehen wieder gelbe Kristalle ab. *Temperaturänderungen* sind von Einfluſs auf Fluoreszenz und Farbe, was von den Vff. durch Beispiele erläutert wird.

Zu Punkt 2. Da das 3-Aminophtalanil denselben Fluoreszenz- und Farbenwechsel zeigt wie das 3-Aminophtalimid, so ist eine durch die Imidgruppe bedingte *Tautomerie* ausgeschlossen. Daſs aber auch *chinoide Umlagerungen* an dem Fluoreszenzwechsel nicht beteiligt sind, wird von den Vff. besonders an dem bisher unbekannten *3,6,7-Dimethylaminodiphenylchinoxalin*, $C_{22}H_{19}N_3$, bewiesen, das in frappanter Weise den Fluoreszenz- und Farbenwechsel zeigt. In A. löst es sich mit grünlichgelber, in Bzl. mit rein grüner Fluoreszenz. Die Farbe der Fluoreszenz ist in allen Lösungsmitteln im Vergleich mit der des nicht methylierten Stoffes nach der Seite gröfserer Wellenlänge verschoben. — Zwecks Darst. obiger Verb. gingen Vff. vom *3,4-Dinitrodimethylanilin*, $C_8H_9O_4N_3$ (F. 174—175°), aus, das durch Einw. von Nitrit und HCl auf m-Nitrodimethylanilin entsteht. Man erwärmt 3 g dieser Verb. mit 60 g konz. HCl und 10 g Sn auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung der gelben Lsg., gieſst sofort vom ungel. Sn ab, setzt das gleiche Volumen A. nebst 3 g Benzil zu und erwärmt weitere 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Die in der Kälte mittels Alkali abgeschiedene Base wird zur Entfernung beigemengten Benzils in H_2SO_4 (75 g konz. H_2SO_4 + 50 g H_2O) gelöst, mit H_2O verd., diese Lsg. zum Sieden erhitzt, worauf sich beim Erkalten das wl. Sulfat in metallglänzenden, violetten Kriställchen abscheidet. Durch Behandeln des Salzes mit NaOH erhält man das freie 3,6,7-Dimethylaminodiphenylchinoxalin in goldgelben, flimmernden Blättchen (aus A.) vom F. 193—194°; ll. in Bzl. und Chlf., zl. in A., wl. in Lg., unl. in W. Die Salze der Base sind intensiv violettrot gefärbt.

Zu Punkt 3. Die Vff. haben endlich das Mol.-Gew. einiger der fraglichen Amine in einem associierenden Lösungsmittel (Bzl.) nach der kryoskopischen Methode bestimmt. Da die gefundenen Zahlen sämtlich für das einfache Mol.-Gew. sprechen, ist festgestellt, daſs der Fluoreszenz- u. Farbenwechsel mit einer Änderung des Mol.-Gew. nichts zu tun hat. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2612—17. 9/7. [18/6.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. allgem. Chem.) VOLLAND.

E. Mohr, *Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen.* (Vorläufige Mitteilung.) Im Anschluſs an eine Mitteilung E. FISCHERS (vgl. S. 424), daſs bei der Darst. des Dipeptids, $NH_2 \cdot \overset{*}{C}HR \cdot CO \cdot NH \cdot \overset{*}{C}HR \cdot COOH$, aus inaktivem Material zwei strukturidentische, aber stereoisomere, racemische Reaktionsprodd. entstehen können, berichtet Vf. über einen ähnlichen Vers. Die Theorie fordert, daſs bei der Rk.:

$$\frac{X}{Y}\!>\!\overset{*}{C}H \cdot COCl + NH_2 \cdot \overset{*}{C}H\!<\!\frac{U}{V} = HCl + \frac{X}{Y}\!>\!\overset{*}{C}H \cdot CO \cdot NH \cdot \overset{*}{C}H\!<\!\frac{U}{V}$$

ein Gemisch zweier strukturidentischer, stereoisomerer, racemischer Säureamide entsteht, und diese Theorie ist bei der Rk.:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot COCl + NH_2\cdot CH\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} =$$

$$HCl + \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$$

bestätigt worden. Es bildet sich ein meist zwischen 60—80° unscharf schm. Rohprod., aus dem durch systematisches Umkristallisieren aus sd. PAe. zwei *Verbindungen* von der Zus. $C_{19}H_{23}ON$ isoliert werden konnten: 1. In sd. PAe. schwerer l. (1 : 450), dünne, weiſse Nadeln vom F. 112°. — 2. In sd. PAe. bedeutend leichter l. (1 : 50—100), weiſse Nädelchen vom F. 85—87° als Hauptprod. Weitere Verss. über die Strukturidentität und Stereoisomerie dieser zwei Verbb. sollen folgen.

Vf. erwähnt ferner, daſs bei ganz analoger Darstellungsmethode die Säureamide $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$ (F. 89°) und $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (F. 85°) in Übereinstimmung mit der Theorie immer nur in je einer Modifikation aufgefunden wurden. Mittels der oben erwähnten Rk. kann somit experimentell die Frage eventuell entschieden werden, ob eine Substanz eine racemische Verb. ist oder nicht. Diese Methode gestattet also unter Umständen für eine Verb. den Nachweis der Spaltbarkeit zu führen, ohne die Substanz wirklich in ihre beiden optisch aktiven Komponenten zu zerlegen und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen. Weitere Verss. über diesen Gegenstand sollen später an anderer Stelle besprochen werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2702—4. 9/7. [28/6.] Heidelberg.) VOLLAND.

Percival Hartley und **Julius Berend Cohen**, *Die Nitrierungsprodukte der isomeren Dichlorbenzole.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 318.) Die bei der Nitrierung der drei Dichlorbenzole resultierenden Mononitroderivate sind 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol (F. 43°) im Fall des *o-Dichlorbenzols*, 1,3-Dichlor-4-nitrobenzol (F. 33°) im Fall des *m-Dichlorbenzols* und 1,4-Dichlor-3-nitrobenzol (F. 54°) im Fall des *p-Dichlorbenzols*; beim Ersatz der Nitrogruppe durch Cl erhält man in allen drei Fällen 1,2,4-Trichlorbenzol. — *1,2-Dichlor-4,5-dinitrobenzol*, $C_6H_2Cl_2^{1,2}(NO_2)_2^{4,5}$, welches durch Nitrierung des o-Dichlorbenzols mittels rauchender HNO_3 und rauchender H_2SO_4 bei 110—120° erhalten wird, bildet farblose Kristalle (aus Essigsäure und W.) vom F. 104° und wird durch Sn + HCl zu einem die Phenanthrachinonrk. gebenden Diamin reduziert. (J. Chem. Soc. London **85**. 865—70. 30/6. Leeds. Universität.) HENLE.

Theodor St. Warunis u. **Franz Sachs**, *Über das ω-Cyandimethylanilin.* Unter den Kondensationsprodd., die von SACHS und seinen Mitarbeitern aus aromatischen Aminen und Aldehydcyanhydrinen dargestellt worden waren, fehlte noch das einfachste Glied dieser Reihe, das *ω-Cyandimethylanilin*, *Methylcyanomethylanilin*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. Die Vff. konnten diese Verb. leicht durch Erhitzen von Monomethylanilin mit Formaldehydcyanhydrin und absol. A. auf 100° erhalten; farblose Fl. von schwachem Blausäuregeruch; Kp_{21}. 161—163°; Kp. 266°; liefert beim Eintragen in konz. H_2SO_4 *Dimethylanilin-ω-carbonsäureamid*, *Methylphenylglykokollamid*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$; weiſse Prismen aus h. W., F. 163°; sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen; zers. sich beim Destillieren in NH_3, Dimethylanilin u. andere Prod. — *Dimethylanilin-ω-carbonsäure*, *Methylphenylglycin*, $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. entsteht sowohl durch Verseifung des Cyandimethylanilins, sowie durch Erhitzen von Methylanilin und Chloressigsäure; Chlorhydrat, $C_9H_{11}O_2N\cdot HCl$; F. 204° unter Zersetzung.

p-Nitroso-ω-cyandimethylanilin, $NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. B. durch Zusatz von wss. Natriumnitrit zur salzsauren Lsg. des ω-Cyandimethylanilins; F. 114—116°; liefert mit p-Nitrobenzylcyanid unter Wasseraustritt *Verb.* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$; F. 195°. Aus Dimethylanilincarbonsäureamid in salzsaurer Lsg. und $NaNO_2$ erhält man *Methyl p-nitrosophenylglykokollamid*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Kristalle aus W., F. 179°; wl. in A., unl. in Ä. und Bzl.; liefert mit Malonitril in Ggw. von NH_3 *Verb.* $(CN)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ — rote Kristalle aus A., F. 211° — mit p-Nitrobenzylcyanid *Verb.* $NO_2 \cdot C_6H_4C(CN) : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$; braune Kristalle aus A., F. 229°. — Das in mehreren Patentschriften der letzten Zeit vorkommende **Anilidoessigsäurenitril** und sein Amid wurden ebenfalls durch Einw. von salpetriger S. in Nitrosamine übergeführt; Nitrosamin, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CN$, F. 51—52°; Nitrosamin, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, F. 143°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2636—39. 9/7. [22/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

M. Busch, *Über das Verhalten magnesiumorganischer Verbindungen zu Benzylidenanilin.* Die Rk. zwischen Alkylmagnesiumverbb. u. SCHIFFschen Basen führt zu *sekund. Aminen*, z. B.:

$$C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_5 + R \cdot MgJ = C_6H_5 \cdot N(Mg\,J)\text{—}CH(R) \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot N(H) \cdot CH(R) \cdot C_6H_5$$

Äquimolekulare Mengen Benzylidenanilin und Methylmagnesiumjodid in Ä. zur Einw. gebracht wurden, dann der Ä. abdestilliert u. der hinterbleibende braune Sirup mit verd. HNO_3 ausgekocht wurde, hinterblieb eine grüne Schmiere, während sich aus dem Filtrat das Nitrat $C_{14}H_{15}N \cdot HNO_3$ des *C-Methylbenzylanilins* (*α-Anilinoäthylbenzols*), $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$, abschied. Ausbeute 17 g aus 15 g Benzalverb. Nadeln aus verd. HNO_3; F. 162—163°. — Die freie Base ist ein dickfl., fast geruchloses Öl; Kp_{20}. 183°. — Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$. In W. zll. Nadeln aus verd. HCl; F. 184—185°; ll. in A., wl. in konz. HCl. — Sulfat, $(C_{14}H_{15}N)_2H_2SO_4$. Nadeln, bezw. aus verd. Lsg. sechsseitige monokline Täfelchen aus verd. H_2SO_4; F. 142—143°; wird gleich den übrigen Salzen von W. der Base partiell dissociiert. — Die Lsgg. liefern mit $NaNO_2$ das *Nitrosamin*, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$, als bräunlichgelbes Öl. — Fügt man zur äth. Lsg. desselben alkoh. HCl, so kristallisiert das Chlorhydrat der durch Umlagerung entstandenen *p-Nitrosoverbindung*, $NO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$ (grünes Öl), in Nadeln aus. Als Nebenprodd. entstehen *Anilin* und *Acetophenon*, die als Spaltstücke der aus dem sekund. Amin durch Oxydation hervorgegangenen Benzylidenbase $C_6H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot C_6H_5$ aufzufassen sind. — Da diese Rk. in ihrem Endprod. die Umwandlung des Benzaldehyds in Acetophenon(-phenylimid) darstellt, soll geprüft werden, wie weit dieser Prozeſs praktisch zur *Synthese von Ketonen aus Aldehyden* brauchbar ist. — Mit Phenylisocyanat vereinigt sich das *C*-Methylbenzylanilin in der Wärme zum *N,N'-Diphenyl-N'-α-phenäthylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot N[CH(C_6H_5) \cdot CH_3] \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$; wasserhelle, rechtwinklige Tafeln aus Ä.-Lg., derbe Blätter aus verd. A.; F. 94—95°; ll. in Ä., Bzl., A.; wl. in Lg. — *Diphenylanilinomethan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot NH \cdot C_6H_5$, aus Benzylidenanilin und Phenylmagnesiumjodid; dickfl. Öl. — Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}N \cdot HCl$. Nadeln aus A.; F. 199°; zwl. in absol. A.; kaum l. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2691 bis 2694. 9/7. [29/6.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Augustus Edward Dixon, *Caproylthiocarbimid.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 201.) *a,b-Caproylphenylthiocarbamid* entsteht bei Zusatz von Anilin zu Caproylthiocarbimid in Benzollsg. und ist zl. in h. PAe., k. A., ll. in Bzl., sll. in Ä., h. A. — *a,b-Caproyl-o-tolylthiocarbamid*, $C_5H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot {}^1C_6H_4{}^2 \cdot CH_3$,

Nadeln aus A., ist aus o-Toluidin in derselben Weise zu erhalten. — *a,b-Caproyl-o-tolylharnstoff*, $C_5H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot {}^1C_6H_4{}^2\cdot CH_3$, mkr. weiße Nadeln aus PAe., ist fast unl. in sd. W., sll. in h. A. — *a,b-Caproyl-p-tolylthiocarbamid*, $C_5H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot {}^1C_6H_4{}^4\cdot CH_3$, kristallisiert in Nadeln u. gleicht im Verhalten der o-Tolylverb. — *a,b-Caproyl-p-tolylharnstoff*, $C_5H_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot {}^1C_6H_4{}^4\cdot CH_3$, Nadeln aus A., ist unl. in sd. W., ll. in h. A., weniger l. in k. A. — *Caproylphenylbenzylthioharnstoff* ist unl. in W., sll. in h. A., Ä. (J. Chem. Soc. London **85**. 807—12. 30/6. Cork. Queen's College.) HENLE.

W. Becker und **Julius Meyer**, *Über die Einwirkung von Selenwasserstoff auf Nitrile.* Zur *Darstellung von Selenwasserstoff* bereitet man zunächst durch Erhitzen von 66 g Selen mit 11 g rotem Phosphor P_2Se_5 u. zers. letzteres dann mit w. W. — *Benzonitril* vereinigt sich mit SeH_2 in ammoniakal. A. zu *Selenbenzamid*, $C_6H_5\cdot CSe\cdot NH_2$ (vgl. v. DECHEND, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1273); goldglänzende Nadeln aus Ä.; F. 115°; zers. sich bei längerem Liegen an der Luft; Alkalien spalten Se ab. — Zur *Bestimmung des Selens* erhitzt man die Substanz mit 0,4—0,5 g $AgNO_3$ und rauch. HNO_3, spült den Rohrinhalt mit A. in eine Schale, verdampft A. und HNO_3, befreit das entstandene Ag_2SeO_3 durch Auswaschen mit w. A. vom Rest des $AgNO_3$ und wägt es auf tariertem Filter. — Eine alkoh. Lsg. des Selenbenzamids wird von Jod unter reichlicher Abscheidung von Se zu *Dibenzenylazoselenim* (I.) oxydiert. Weiße, sehr beständige Nadeln; F. 85°; l. in A., unl. in W. — Pt-Salz, $(C_{14}H_{10}N_2Se\cdot HCl)_2PtCl_4$, in HCl-haltigem Eg. dargestellt; goldgelbe Kristalle. — Die Verb. I. verbindet sich nicht mit CH_3J; von Na + A. wird sie zu *Benzylamin*, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2$, reduziert. — Bei der Einw. von Jod auf ein Gemisch von Thio-

I. $C_6H_5\cdot C\lessdot\begin{matrix}N\\Se-N\end{matrix}\gtrdot C\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5\cdot C\lessdot\begin{matrix}N\\S-N\end{matrix}\gtrdot C\cdot C_6H_5$

und Selenobenzamid entstand unter Abscheidung von Selen zunächst Dibenzenylazoselenim; dann fiel Schwefel aus, und es bildete sich das schon von HOFMANN u. GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 1578) beschriebene *Dibenzenylazosulfim* (II.). — Von den Tolunitrilen reagierte nur die p-Verb. mit SeH_2, wobei Vff. das *p-Toluylsäureselenamid*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CSe\cdot NH_2$, gewannen. Goldglänzende Nadeln; F. 161° unter Zers. — Die Oxydation mit Jod führte zum *p,p'-Dimethyldibenzenylazoselenim* (III.); Nadeln aus A.; F. 116°; wird von Na + A. zum *p-Xylylamin* (*p-Tolylmethylamin*). $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ (F. des Chlorhydrats 235°), reduziert. — Die Einw. von Zink + HCl in A. lieferte ein bei 178° schm. Chlorhydrat, dem wahrscheinlich das *p-methylbenzylierte p-Methylbenzenylamidin*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH_2):N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, zu Grunde liegt. — Analoge Selenverbb. der aliphatischen Reihe waren nicht erhältlich; ebensowenig gelang es, aus Thiacetamid für sich oder Thiacet- + Thiobenzamid mittels Jod ein der Verb. II. entsprechendes Derivat darzustellen. — Nachdem sich auch die Anlagerung von SeH_2 an Benzylcyanid als nicht durchführbar erwiesen hatte, gaben die Vff. weitere Verss. auf, um so mehr, als sich bei ihnen bereits Symptome von *Selenvergiftung* („Selenschnupfen" u. heftige Kopfschmerzen) einzustellen begannen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2550—55. 9/7. [25/6.] Breslau. Chem. Inst. der Univ.) STELZNER.

III. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\lessdot\begin{matrix}N\\Se-N\end{matrix}\gtrdot C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

J. von Braun, *Darstellung trialkylierter Amidine.* Vf. ist es gelungen, dreifach alkylierte Amidine, $R_1C(:NR)\cdot NR_2$, glatt durch Einw. dialkylierter Amidchloride auf primäre Basen darzustellen, falls der Säurerest R_1 aromatischer Natur ist. Bringt man dialkylierte Säureamide der Benzol- oder Naphtalinreihe mit PCl_5 unter Anwendung eines passenden Lösungsmittels (Chlf.) zusammen, so findet schon beim

mäfsigen Erwärmen eine meistens sehr schnelle Rk. statt, bei der unter Auflösen des PCl_5 u. intensiver Gelbfärbung der Lsg. neben Phosphoroxychlorid das Amidchlorid gebildet wird:

$$R_1 \cdot CO \cdot NR_2 + PCl_5 = R_1C(Cl_2) \cdot NR_2 + POCl_3.$$

Die Amidchloride sind an trockner Luft sehr beständig, an feuchter Luft aber so veränderlich, dafs weder Analysen, noch FF. von denselben ausgeführt werden konnten. Dafs aber tatsächlich Amidchloride vorliegen, folgt daraus, dafs sich dieselben mit H_2O stürmisch zu HCl und den ursprünglichen Säureamiden umsetzen, und 2. daraus, dafs sie mit primären Basen leicht und meistens quantitativ trialkylierte Amidine liefern. — Das betreffende Säureamid u. PCl_5 werden im äquimolekularen Verhältnis in Chlf. umgesetzt, aus der abgekühlten Lsg. durch Zusatz von PAe. das Amidchlorid abgeschieden, die $POCl_3$-haltige Fl. abgegossen, das Amidchlorid zur Entfernung des anhaftenden $POCl_3$ einige Male mit trocknem PAe. durchgeschüttelt, dann in Chlf. gelöst und mit der nach der Gleichung:

$$R_1 \cdot C(Cl_2) \cdot NR_2 + 2NH_2R = R_1 \cdot C(:NR) \cdot NR_2 \cdot HCl + HCl \cdot NH_2R$$

berechneten Menge des in wenig Chlf. gelösten Amins unter Kühlung versetzt. Durch kurzes Erwärmen führt man die schon in der Kälte sehr energische Rk. zu Ende. Hierauf schüttelt man die Reaktionsmasse nach Zusatz von Ä. mit verd. HCl aus, macht alkalisch, nimmt das Gemenge von Amidin und primärer Base mit Ä. auf und treibt letztere nach dem Verdunsten des Ä. mit Wasserdampf ab.

Das bereits bekannte (Beilstein, Handbuch II. 1160), dem Dimethylbenzamid entsprechende und vom Vf. mittels PCl_5 dargestellte *Dichlorid*, $C_6H_5C(Cl_2)N(CH_3)_2$, (gelbe Nadeln) gibt, mit Anilin in der angegebenen Weise kombiniert, *Dimethylphenylbenzamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$; glänzende Prismen (aus Lg.), F. 72°. Diese Verb. sowohl, als auch deren Pikrat (F. 126°) sind mit der bereits von v. Pechmann (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2372; C. **95**. II. 1077) beschriebenen Substanz identisch. — Das gleichfalls schon bekannte (vergl. Beckmann u. Fellrath, Liebigs Ann. **273**. 5; C. **93**. I. 211) *Methylphenylbenzylbenzamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_7H_7) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ (F. 90° aus Lg.) entsteht in analoger Weise aus Methylphenylbenzamid, PCl_5 und Benzylamin. *Methylphenylbenzamid* (F. 331—332°, nach Beilstein, Handbuch II. 1163, F. 315—330°) zeichnet sich hierbei durch seine träge Einw. auf PCl_5 aus. — *Dimethylanthranilsäuremethylesterbenzamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$, wurde aus Dimethylbenzamid, PCl_5 und Anthranilsäuremethylester gewonnen; farblose, in dicker Schicht grünlich gefärbte Kristalle (aus A.-Ä. oder A.-PAe.), F. 109°; sll. in A., zl. in Ä., wl. in PAe. — Pikrat, Kristalle (aus A.), F. 111—112°. — Pt-Doppelsalz, orangegelber Nd., der in h. W. unter partieller Zers. schm. — Das aus Diäthylbenzamid und PCl_5 gebildete Dichlorid gibt mit Anilin das *Diäthylphenylbenzamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_2H_5)_2$, das auch durch Einw. von Diäthylamin auf Benzanilidimidchlorid entsteht; gelbes, fast geruchloses Öl, Kp_{10}. 188—189°. — Pikrat, F. 114°; ll. in h. A. — Pt-Salz, rote Nadeln (aus W.), F. 206°; wl. in k. W.

Diphenylbenzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, gibt mit PCl_5 in Chlf.-Lsg. ein gelbes *Dichlorid*, $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot N(C_6H_5)_2$, das von Claus (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2365; **15**. 1285) irrtümlicherweise als additionelle Verb. von Benzoyldiphenylamin mit PCl_5 betrachtet wurde. Das mit diesem Dichlorid bereitete *Triphenylbenzamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$, ist eine sehr schwache Base und bildet ein gelb gefärbtes Pulver (aus A.), F. 170°. — *Diphenyl-o-anisylbenzamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot N(C_6H_5)_2$, bei dessen Darst. aus $C_6H_5 \cdot C(Cl_2) \cdot N(C_6H_5)_2$ wie bei dem soeben genannten Amidin viel Benzoyldiphenylamin zurückgebildet wird, konnte infolge seiner leichten Löslichkeit nicht gereinigt werden. — Pikrat, Kristalle (aus A.), F. 202—203°; wl. in A. — *Piperidylphenylbenzamidin*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NC_5H_{10}$, entsteht sowohl durch

Umsetzung von Benzoylpiperidin mit PCl_5 u. Anilin, als auch von Benzanilidimidchlorid mit Piperidin; zähes, in Säuren ll. Öl, das gut kristallisierende Salze bildet. — Pikrat, F. 174—175°. — Pt-Doppelsalz, rote Nadeln (aus W.), F. 203°. — Das *Dimethylamid der α-Naphtoesäure*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, erhält man durch Umsetzung von α-Naphtoesäurechlorid mit Dimethylanilin in wss.-alkal. Lsg.; Kristalle. F. 62°, Kp_{15}. 207—208°; zll. in W. und verd. Säuren. Die Einw. von PCl_5 auf das Amid verläuft ziemlich träge. Das bei der Rk. mit p-Phenetidin entstehende *Dimethyl-p-phenetyl-α-naphtamidin*, $C_{10}H_7 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$, bildet eine weiße Kristallmasse (aus A.), F. 150°; wl. in den organischen Lösungsmitteln. — Pt-Salz, gelbrote, verfilzte Nadeln (aus sd. W.), F. 220°; swl. in sd. W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2678—85. 9/7. [28/6.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) VOLLAND.

Hugo Kauffmann und **Alfred Beisswenger**, *Über das 3-Aminophtalanil*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2494; C. **1903**. II. 567) erhielten Vff. durch vierstündiges Erhitzen der 3-Nitrophtalsäure mit der vierfachen Gewichtsmenge Anilin das bereits von CHAMBERS (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 601; C. **1903**. II. 430) dargestellte *3-Nitrophtalanilid* (F. 209—210° u. Zers.) Das Reaktionsprod. wurde zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verd. HCl ausgezogen. Nebenbei war bei dieser Rk. Aminoazobenzol entstanden. Das Anil wurde nach Angabe von CHAMBERS (l. c.) in *3-Nitrophtalanil* übergeführt (aus A., F. 138°, nach CHAMBERS 135°). Trägt man nun in eine sd. Eg.-Lsg. des Nitrophtalanils allmählich Fe-Pulver ein und versetzt mit W., so erhält man *3-Aminophtalanil*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, das sich auch direkt aus dem Anilid ohne Isolierung des Anils gewinnen läßt; gelbe Nadeln, F. 180—186° (aus verd. Essigsäure), F. 185 bis 187° (aus Bzl.) Die Verb. ist ll. in Eg., zl. in A., wl. in Bzl. u. Lg., nahezu unl. in W.; ihre Lsgg. fluoreszieren je nach Natur des Lösungsmittels grün bis blauviolett, lassen sich diazotieren u. mit Naphtolen kuppeln. Lsgg. in Mineralsäuren fluoreszieren nicht. — *Acetylderivat*, weiße Nadeln (aus A.), F. 191°; seine Lsgg. fluoreszieren nicht; durch Kochen mit konz. HCl tritt Verseifung ein. Infolge der leichten Acetylierbarkeit des 3-Aminophtalanils nehmen die Vff. an, daß letzteres in der Reduktionsfl. weder als solches, noch als Acetat vorhanden ist, u. erst durch den H_2O-Zusatz in freier Form ausgeschieden wird. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2610—12. 9/7. [18/6.] Stuttgart. Techn. Hochsch. Lab. f. allg. Chem.) VOLLAND.

Hans Stobbe, *Einige Triarylbutadiëndicarbonsäuren*. (5. Abhandlung über Butadiënverbindungen.) Ein großer Teil dieser Säuren wurde durch Kondensation des Diphenylitakonsäureesters mit den verschiedensten aromatischen Aldehyden gewonnen, und ihr Darstellungsverf. war das folgende: Man gibt ein Gemisch des festen Esters (1 Mol.) und des Aldehyds (1 Mol.) zu einer im Eiskochsalzgemisch gekühlten alkoh. Na-Äthylatlsg. (2 Mol.), läßt anfangs unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen u. erhitzt hierauf die M. bis zum Sieden, um die völlige Abscheidung des Na-Salzes zu beschleunigen. Durch Zers. des letzteren gewinnt man meist nur eine Säure, selten 2 Isomere. Die Triarylbutadiëndicarbonsäuren sind gelb bis orange gefärbt, ihre Anhydride rot in den verschiedensten Nuancen. Die folgenden Unterss. wurden unter teilweiser Mitwirkung von **Paul Kohlmann** und **Phokion Naóum** ausgeführt.

Die schwefelgelbe *α,δ,δ-Triphenylbutadiëndicarbonsäure* (*α-Benzyliden-γ-diphenylitakonsäure*) (I.) entsteht bei der Kondensation von Benzaldehyd mit γ-Diphenylitakonsäureester. Die aus wss. Lsgg. des Na-Salzes käsig abgeschiedene S. ist weiß und kristallwasserhaltig, aus Chlf. scheidet sie sich in farblosen, kristallchloroformhaltigen, schiefen, sechsseitigen Prismen aus, die wie die wasserhaltigen unter Gelbfärbung schnell verwittern. Die S. schm. bei 218—219° unter Zers. (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 95; C. **97**. I. 364), ist ll. in A., Ä., Aceton, zl.

in Chlf., swl. in PAe., W. und Bzl. (aus letzteren Nadeln) und färbt sich in konz. H_2SO_4 purpurrot. — Na-Salz, $C_{24}H_{16}O_4Na_2 + 6^1/_2H_2O$, weiße, mkr., schiefwinklige Prismen (aus 90% A.); ll. in W., wl. in absol. A. Das H_2O-freie Salz ist stark hygroskopisch und nimmt an feuchter Luft das gesamte, bei höherer Temperatur entwichene Kristallw. wieder auf. — Ca-Salz, $C_{24}H_{16}O_4Ca + 4H_2O$; wl. in k. und sd. W. — Ba-Salz, $C_{24}H_{16}O_4Ba + 4H_2O$; wl. in W., im H_2O-freien Zustande gleichfalls sehr hygroskopisch. — Piperidinsalz, $C_{24}H_{18}O_4(C_5H_{11}N)_2$; kleine Nadeln, F. 205° (aus Ä.-A.). — *Triphenylbutadiëndicarbonsäureanhydrid*, $C_{24}H_{16}O_3$, an den Enden zugespitzte rote Prismen (aus Acetylchlorid) von der Farbe des Azobenzols, F. 218°; ll. in Chlf., zl. in Bzl., wl. in Ä., ll. in NaOH. — Die in gleicher Weise wie bei der Dibenzalbernsteinsäure (s. S. 328) ausgeführte Oxydation der S. ergab Benzophenon, Benzoesäure und Oxalsäure.

Aus p-Tolylaldehyd und Diphenylitakonsäureester entsteht *α-p-Tolyl-δ,δ-diphenylbutadiëndicarbonsäure* (II.); hellgelbe Prismen (aus 60%ig. Essigsäure), weiße

I.	II.	III.
$(C_6H_5)\cdot C : C\cdot COOH$	$(C_6H_5)_2\cdot C : C\cdot COOH$	$(C_6H_5)_2\cdot C : C\cdot COOH$
$C_6H_5\cdot CH : C\cdot COOH$	$CH_2^{(4)}\cdot C_6H_4\cdot CH^{(1)} : C\cdot COOH$	$(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH : C\cdot COOH$

Flocken oder gelbe Täfelchen (aus Chlf.), F. 231°; ll. in Eg., A. und Ä., wl. in CS_2, Bzl. u. PAe. In konz. H_2SO_4 löst sich die S. mit oranger Farbe, die bald in Grün, später in Bordeauxrot umschlägt. — *Anhydrid*, $C_{25}H_{18}O_3$, von der gleichen Farbnuance wie das Triphenylbutadiëndicarbonsäureanhydrid (s. o.), F. 194° (aus CS_2); ll. in Bzl. und Chlf., wl. in A., Ä. und Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit bordeauxroter Farbe. — Cuminol und Diphenylitakonsäureester liefern *α-Cumyl-δ,δ-diphenylbutadiëndicarbonsäure* (III.), schwach gelbe Prismen (aus Bzl. oder 60%ig. Essigsäure), F. 229° unter lebhafter Zers. u. Rötung; ll. in A., Ä. und Eg., wl. in Bzl., Chlf. u. CS_2, unl. in leichtsd. PAe.; mit konz. H_2SO_4 charakteristische Färbungen. — Na-Salz, $C_{27}H_{22}O_4Na_2 + 3H_2O$, weiße Tafeln (aus 80%ig. A.). — *Anhydrid*, $C_{27}H_{22}O_3$, rote Prismen (aus CS_2) von der Farbe des o-Azotoluols, F. 139—140°; ll. in Chlf., Bzl. und Eg., wl. in CS_2, swl. in A. und Ä.; liefert mit konz. H_2SO_4 rote Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2656—62. 9/7. [28/6.] Leipzig. Chem. Lab. der Univ.)

VOLLAND.

Hans Stobbe und **Victor von Vigier**, *Bildung stereoisomerer Butandicarbonsäuren bei der Reduktion von Butadiëndicarbonsäuren.* (6. Abhandlung über Butadiënverbindungen.) Die Reduktion der Butadiëncarbonsäuren mittels Na-Amalgam führte stets unter Addition von 4 H-Atomen zu Butandicarbonsäuren. Diese Sonderstellung läßt sich durch THIELES Theorie „konjugierter Doppelbindungen" erklären. Die Butadiëndicarbonsäuren sind zweimal α,β-ungesättigt, sie enthalten zweimal gekreuzte Doppelbindungen und die H-Addition erfolgt somit mit Leichtigkeit an den Enden beider Systeme unter B. einer vollkommen gesättigten Verb. Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer C-Atome treten diese Butan-β-γ-dicarbonsäuren in zwei optisch inaktiven Formen auf; so liefert z. B. die Dibenzalbernsteinsäure zwei strukturidentische Dibenzylbernsteinsäuren:

I. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH$ / $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH$ — *cis*-Dibenzylbernsteinsäure

und:

II. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH$ / $HOOC\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ — *trans*-Dibenzylbernsteinsäure.

Reduktion der Dibenzalbernsteinsäure. Die schon früher auf Veranlassung STOBBES von PH. NAÓUM (Dissert. Leipzig 1899) ausgeführte Reduktion der Dibenzalbernsteinsäure (s. S. 328) wurde von den Vff. wiederholt und vervollständigt. Man gibt zu einer mit Soda neutralisierten Lsg. der S. unter be-

ständigem Rühren u. Einleiten von CO_2 einen grofsen Überschufs von Na-Amalgam. Die aus der Reaktionsfl. abgeschiedene S. besteht aus einem Gemisch der beiden Stereoisomeren, deren Trennung infolge gleicher Löslichkeiten grofse Schwierigkeiten bereitet (vergl. Original). Als Hauptprod. resultiert *cis-Dibenzylbernsteinsäure* (I.), büschelig aggregierte Nädelchen von wenig ausgeprägter Form, F. 203° unter sofortiger Zers.; wl. in W. und Chlf.; l. in konz. H_2SO_4 unter allmählicher Rosafärbung. — *Anhydrid der cis-Säure*, $C_{16}H_{16}O_3$, längliche Blättchen (aus Ä. + PAe.), F. 104°; ll. in Chlf. und Bzl. Verhalten gegen konz. H_2SO_4 analog der zugehörigen S.

Die bei der Reduktion in geringerer Menge auftretende *trans-Dibenzylbernsteinsäure* (II.) bildet monokline Säulchen (aus Chlf. oder W.), F. 204°, Zers. bei 207°. Sie besitzt die gleiche Löslichkeit in W. wie die cis-S., wird von konz. H_2SO_4 aber direkt mit gelbgrüner Farbe gelöst. — *Anhydrid der trans-Säure*, sechsseitige Prismen, F. 155° (aus Ä. + PAe.); löst sich in konz. H_2SO_4 gleichfalls mit gelbgrüner Farbe. — Um die Konfiguration der beiden stereoisomeren SS. zu bestimmen, wurde das Verhalten der letzteren gegen konz. HCl bei achtstündigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 180° geprüft. Während sich die unbeständigere cis-Säure in die trans-Säure umlagerte, blieb die trans-S. unverändert. Eine analoge Prüfung der beiden isomeren Anhydride ergab in beiden Fällen eine Umlagerung.

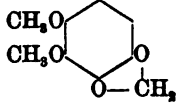
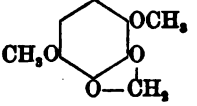
Die Reduktion der α,δ,δ-Triphenylbutadiën-β,γ-dicarbonsäure (vergl. vorstehendes Ref.) wurde in wss. Suspension mittels eines grofsen Überschusses von 4% Amalgam unter beständigem Einleiten von CO_2 ausgeführt. Auch hierbei resultierte ein Gemisch der beiden isomeren Triphenylbutandicarbonsäuren, das sich durch Auslesen der verschieden geformten Kristalle bei sehr langsamem Eindunsten einer Ä.-PAe.-Mischung zerlegen liefs. Die *cis-α,δ,δ-Triphenylbutandicarbonsäure* (III.) bildete Nädelchen vom F. 175°, die *trans-α,δ,δ-Triphenylbutan-*

III. $(C_6H_5)_2CH\cdot CH\cdot COOH$ / $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH$ (*cis*-Säure) und: IV. $(C_6H_5)_2CH\cdot CH\cdot COOH$ / $HOOC\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (*trans*-Säure)

dicarbonsäure (IV.) Prismen vom F. 205°. Eine Konfigurationsbest. der beiden SS. in analoger Weise wie oben mit h. HCl zeigte die trans-Säure als die beständigere Modifikation (keine Umwandlung), während die niedriger schm. cis-Säure zum grofsen Teil in ihre höher schm. Isomere umgelagert wurde. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2662—70. 9/7. [28/6.] Leipzig. Chem. Lab. der Univ.) VOLLAND.

William Augustus Tilden, *Die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Pinen.* (J. Chem. Soc. London **85**. 759—64. 30/6. London SW. South Kensington. Royal College of Science. — C. **1904**. II. 220.) HENLE.

H. Thoms, *Über das Maticoöl.* Die Unters. einer Probe Maticoöl aus den Blättern von Piper angustifolium Ruiz et Pav., D^{15}. 1,1437, $[\alpha]_D$ = —0,20°, hatte folgendes Ergebnis. In dem Öl konnten 4 verschiedene Körper nachgewiesen werden, und zwar 1. ein KW-stoff, E. —18°, Kp_{12}. 121—130°, 2. in geringer Menge ein Phenoläther von noch unbekannter Zus., welcher ein bei 123—124° schm. Brom-

I.  II. 

derivat liefert, 3. in weitaus gröfster Menge *Dillapiol* (I.), 4. in geringerer Menge

Petersilienapiol (II.). — Die in Maticoölen früher beobachteten Körper Maticokampfer und Asaron konnten nicht aufgefunden werden. — Das vom Vf. untersuchte Maticoöl hat sich mit dem von FROMM und VAN EMSTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4347; C. **1903**. I. 330) studierten Öle als identisch erwiesen. — Der von FROMM und VAN EMSTER als wesentlicher Bestandteil des Maticoöles angesprochene *Maticoäther*, $C_{14}H_{18}O_4$, ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht zum weitaus gröfsten Teil aus einem Gemisch von Dillapiol und Petersilienapiol. Hieraus erklärt sich auch die Entstehung der von FROMM und VAN EMSTER bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhaltenen S., der sog. *Maticosäure*, welche nichts anderes ist, als ein Gemisch der bei 151° schm. Dillapiolsäure und der bei 175° schm. Petersilienapiolsäure. — Für die von FROMM und VAN EMSTER angenommene Abspaltung von C- und O-Atomen durch die Einw. von Brom auf den Maticoäther haben sich keine Beweise erbringen lassen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dafs die genannten Forscher das Gemisch des Bromkörpers eines noch näher zu ermittelnden Phenoläthers und des Tribromapiols in Händen gehabt haben. Nur bei Verarbeitung gröfserer Mengen von Maticoöl ist Aussicht vorhanden, dafs durch wiederholtes Fraktionieren dieser Phenoläther von den Apiolen getrennt werden kann. Eine Scheidung des Phenoläthers von dem begleitenden KW-stoff läfst sich durch 98%ig. Essigsäure, worin dieser swl. ist, bewirken. An der B. des Bromderivats ist der KW-stoff nicht beteiligt. — Die aus den niedrigst sd. Fraktionen des Maticoöles dargestellten Bromkörpers zeigten den relativ höchsten F., den relativ höchsten Bromgehalt und den relativ niedrigsten Methoxylgehalt. Je apiolreicher die Fraktionen waren, desto niedriger war der F. des daraus dargestellten Bromderivats, desto niedriger der Bromgehalt und desto höher der Methoxylgehalt.

In einer Nachschrift bestätigt **Fromm** die Angaben des Vfs. und bemerkt dazu, dafs er den angeblichen *Maticoaldehyd* in Apiolaldehyd und Dillapiolaldehyd habe spalten können, und dafs also Maticosäure sicher ein Gemenge der beiden Apiolsäuren, Maticoaldehyd ein Gemenge der beiden Apiolaldehyde u. *Homomaticosäure* jedenfalls ein Gemisch der beiden noch nicht bekannten Homoapiolsäuren sei. (Arch. der Pharm. **242**. 328—44. 4/7. [6/4.] Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.)
DÜSTERBEHN.

H. Thoms, *Über die Konstitution des Petersilienapiols und Dillapiols.* Für das Petersilienapiol hat Vf. unlängst (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1714; C. **1903**. II. 113) die Konstitution eines 1-Allyl-2,5-dimethoxy-3,4-methylendioxybenzols festgestellt. Auf demselben Wege hat Vf. nun auch die Frage nach der Konstitution des Dillapiols zu lösen vermocht. Dillisapiol vom F. 44°, aus dem Dillapiol des Maticoöles (s. vorst. Ref.) durch Umlagerung mit alkoh. Kalilauge erhalten, wurde hydriert und das entstandene Phenol im Autoklaven äthyliert. Dieses äthylierte Phenol, $C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3)_2(OC_2H_5)$, Kp_{11}. 144—150°, wurde wie folgt in das Chinon verwandelt. 12 g rauchende HNO_3 wurden auf —18° abgekühlt und mit einer Lsg. von 3 g des äthylierten Phenols in 30 g Eg. versetzt. Nach zweistündigem Stehen im Kältegemisch wurde auf Eis gegossen, wobei sich ein ölartiger Körper ausschied. Das Filtrat wurde mit Soda übersättigt und das sich ausscheidende Chinon ausgeäthert, mit Wasserdampf destilliert und aus A. umkristallisiert. Entstanden war das *1-Propyl-5-methoxy-3,6-chinon* vom F. 78—79° (F. des korrespondierenden *Hydrochinons* 107° und nicht 105°, wie l. c. angegeben worden ist). — In dem äthylierten Phenol mufs sich also die Äthoxygruppe in p-Stellung zu der einen Methoxygruppe befinden, so dafs bei der Chinonb. eine Methyl- und eine Äthylgruppe abgespalten werden. Im Dillapiol müssen daher die beiden Methoxygruppen in v. Stellung vorhanden sein. Das Dillapiol ist demnach als *1-Allyl-5,6-dimethoxy-3,4-methylendioxybenzol* anzusprechen. (Arch. der Pharm. **242**. 344—47. 4/7. [6/4.] Pharm. Inst. d. Univ. Berlin.) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch und O. Saal, *Allgemeine Betrachtungen über die Harze der Elemigruppe.* Infolge der Arbeiten von TSCHIRCH und CREMER (Arch. der Pharm. **240**. 293; C. **1902**. II. 135. 651) werden nur noch solche Harze als echte Elemiarten bezeichnet, welche durch die Ggw. von Amyrin, $C_{30}H_{50}O$, charakterisiert sind. Dieses Amyrin besitzt überall die gleiche Zus. und die gleichen Eigenschaften; es ist als ein primärer A. der Formel $C_{29}H_{47}CH_2OH$ zu betrachten, dem ein Aldehyd $C_{29}H_{47}COH$, und eine S., $C_{29}H_{47}COOH$ entspricht. In den Elemiharzen finden sich 2 Typen von Harzsäuren. und zwar die Elemin- und Elemisäuren. Beide Gruppen gliedern sich wieder in 2 Unterabteilungen, in die Isoelemin- und Eleminsäuren u. die Isoelemi- und Elemisäuren. Der Eleminsäuregruppe kommt die Formel $C_{39}H_{66}O_4$ zu. Die Isoeleminsäuren können durch 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg. ausgeschüttelt werden, sind amorph und schm. bei 75°. Die Eleminsäuren werden durch 1%ig. Sodalsg. gebunden; sie sind schön kristallisiert und schm. bei 215°. Den Elemisäuren kommt die Formel $C_{37}H_{56}O_4$ zu. Die Isoelemisäuren werden durch Ammoniumcarbonat- oder Sodalsg. gebunden; sie sind amorph und schm. bei 120°. Die Elemisäuren werden durch Sodalsg. oder Kalilauge gebunden, sie kristallisieren gut und schm. bei 215° oder sind amorph und schm. bei 120°. In dieses System lassen sich die Manelemi- und Afelemisäure nicht eingliedern, doch ist schwer zu sagen, ob diese amorphen SS. auch völlig rein waren. Die für die Eleminsäuren aufgestellte Formel, $C_{39}H_{56}O_4$, trifft auch für die *Isocarelemin-* und *Careleminsäure* zu, für die früher die Formel $C_{40}H_{56}O_4$ aufgestellt worden war. Einige der seither isolierten SS. dürften nicht nur isomer, sondern wohl auch identisch sein. — Der F. der Resene bewegt sich, abgesehen von dem des weichen Manila-Elemi, zwischen 70 und 77°. Die Resene werden von TSCHIRCH als Oxysesqui-, bezw. Oxypolyterpene aufgefaßt. (Arch. der Pharm. **242**. 366—73. 4/7. [31/3.] Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch und O. Saal, *Über das Colophonia-Elemi von Colophonia Mauritiana.* Das gelblich weiße, harte Harz, dessen Geruch an Fenchel, Dill und Citronenöl erinnerte, war unl. in W. l. in Ä., w. A., Essigäther, Aceton, Chlf., Toluol, nur teilweise l. in PAe., CS_2, Holzgeist und CCl_4; SZ. direkt 35,0, indirekt 36,4, VZ. k. 61,6, h. 64,4. — Die Unters. wurde in der bisher üblichen Weise ausgeführt. 100 Teile Harz enthielten: 10% *α*-Isocolelemisäure, 2% Coleleminsäure, 8% *β*-Isocolelemisäure, 25—30% Colamyrin, 30—35% Coleleresen, 3% äth. Öl, geringe Mengen von Bryoidin und Bitterstoff und ca. 10% pflanzliche Rückstände und Verunreinigungen. — *α-Isocolelemisäure*, $C_{37}H_{56}O_4$, durch Ausschütteln der äth. Harzlsg. mit Ammoniumcarbonatlsg., amorph, F. 120—122°, optisch inaktiv. — *Coleleminsäure*, $C_{39}H_{56}O_4$, durch Ausschütteln der von der *α*-Isocolelemisäure befreiten äth. Harzlsg. mit 1%ig. Sodalsg., Kristalle aus A. + Holzgeist, F. 215°, optisch inaktiv. — *β-Isocolelemisäure*, $C_{37}H_{56}O_4$, durch Eingießen der Mutterlauge der Coleleminsäure in salzsäurehaltiges W., amorph, F. 120°, optisch inaktiv. — *Colamyrin*, $C_{30}H_{50}O$, F. 170°, mit Hilfe der Benzoate in ein *α*-Amyrin, F. 181°, und ein *β*-Amyrin, F. 192°, zerlegbar. Das äth. Öl gleicht dem aus Carana-Elemi (Arch. der Pharm. **241**. 149; C. **1903**. I. 1029) gewonnenen; hellgelbe, angenehm nach Dill, Fenchel und Citrone riechende Fl., die in der Hauptmenge zwischen 170 u. 175° überdestillierte. — *Coleleresen*, $(C_{15}H_{24}O)_n$, weißer, amorpher, indifferenter Rückstand nach Entfernung der SS., des Amyrins, Bryoidins, Bitterstoffs und äth. Öles, F. 75—77°, ll. in Ä., A., Essigäther, Aceton, Chlf., Bzl., PAe. und Toluol. (Arch. der Pharm. **242**. 348—51. 4/7. [31/3.] Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

A. Tschirch und O. Saal, *Über Tacamahaca-Elemi.* Unter dem Namen Tacamahaca befindet sich im Handel und in den Sammlungen eine große Anzahl

von Harzen, die sich zwar alle äußerlich sehr ähnlich sehen, bei näherer Betrachtung aber bereits als Harze verschiedener Zus. zu erkennen sind. Die den Vff. zur Verfügung stehenden Sorten ließen sich in zwei Gruppen trennen, in solche mit kristallinischen und solche mit nur amorphen Bestandteilen. Je ein Vertreter dieser beiden Typen wurde von den Vff. näher studiert, und zwar aus der ersten Gruppe ein von der Firma WORLÉE in Hamburg bezogenes Tacamahaca-Elemi von den Philippinen u. aus der zweiten Gruppe ein amorphes Tacamahacaharz unbekannter Herkunft, welches von SIEGFRIED, Zofingen, geliefert worden war. In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über die Unters. des ersteren Harzes. — Schwarzgraue, harte M. von schwach aromatischem, an Dill, Fenchel u. Citronenöl erinnerndem Geruch, l. in Ä., A., Essigäther, Chlf., CS_2, Bzl. u. Toluol, teilweise l. in k. A., PAe., Lg., Holzgeist und CCl_4; SZ. direkt 35, indirekt 36,1, VZ. k. 64,9, h. 65,5. 100 Teile des Harzes enthielten: 30—35% Tacamyrin, 5% α-Isotacelemisäure, 2% Tacelemisäure, 3% β-Isotacelemisäure, 2% äth. Öl, 0,5% Bitterstoff, 30—35% Resen und 15% Verunreinigungen.

α-Isotacelemisäure, $C_{27}H_{56}O_4$, durch Ausschütteln der äth. Harzlsg. mit 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg., amorph, F. 120—121°, optisch inaktiv; SZ. direkt 101,3, indirekt 102,1, VZ. k. 191,5, h. 201,3. — *Tacelemisäure*, $C_{27}H_{56}O_4$, durch Ausschütteln der von der α-Isotacelemisäure befreiten äth. Harzlsg. mit 1%ig. Sodalsg., weiße Prismen aus A. + Holzgeist, F. 215°, l. in Ä., w. A., Essigäther, Holzgeist, weniger leicht in k. A., unl. in W., optisch inaktiv; SZ. direkt 95,76, indirekt 96,88, VZ. k. 183,12, h. 193,76. — *β-Isotacelemisäure*, $C_{27}H_{56}O_4$, durch Eingießen der Mutterlauge der Tacelemisäure in salzsäurehaltiges W., amorph, F. 120°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., CCl_4, optisch inaktiv; bindet bei direkter Titration 1 Atom, bei der Verseifung 2 Atome K. — *Tacamyrin*, $C_{30}H_{50}O$, Nadeln, F. 170°, mit Hilfe der Benzoate in α-Amyrin, F. 181°, u. β-Amyrin, F. 192°, zerlegbar. *α-Amyrinbenzoat*, $C_{30}H_{49}OCOC_6H_5$, F. 191—192°, *β-Amyrinbenzoat*, F. 228—229°. Durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in Eg.-Lsg. liefert das Amyrin eine S., die *Amyrinsäure*, $C_{30}H_{48}O_2 = C_{29}H_{47}COOH$, Kristalle, F. 126—127°, swl. in k. A., ll. in Ä., w. A., Chlf., Bzl.; SZ. direkt und indirekt 12,60, VZ. k. 12,60, h. 12,88. Gegen metallisches Na ist das Amyrin in Ggw. von Ä. indifferent. — Das äth. Öl ist hellgelb, besitzt einen eigenartig aromatischen, mehr an Borneol erinnernden Geruch und destilliert in der Hauptsache zwischen 170 und 175°. — *Tacelaresen*, $(C_{15}H_{24}O)_n$, amorph, F. 75°, l. in A., Ä., Chlf., PAe, lieferte bei 20stündiger Einw. von HNO_3 (D. 1,34) auf dem Wasserbade neben einem gelben Harz Oxalsäure und Pikrinsäure, aber keine Kampfer- und Kampforonsäure. (Arch. der Pharm. **242**. 352—65. 4/7. [31/3.] Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch u. O. Saal, *Über das echte Tacamahac des Handels*. Zur Unters. wurde ein von der Firma SIEGFRIED in Zofingen bezogenes Harz, haselnußgroße, gelbe bis bräunlichgelbe, durchscheinende Stücke, die im Gegensatz zum Tacamahaca-Elemi (s. vorst. Ref.) keine kristallinischen Bestandteile enthielten, benutzt. Unl. in W., l. bis auf den Gummi in Ä., A., Chlf., Bzl., PAe, Holzgeist, CS_2, F. des ätherl. Anteils 85—87°, reagiert in alkoh. Lsg. schwach sauer; SZ. direkt 8,4, indirekt 9,2, VZ. k. und h. 36,4. In 100 Teilen der Droge waren enthalten: 3% Gummi, je 0,5% Tacamahinsäure und Tacamaholsäure, 3% äth. Öl, 50% α-, 30% β-Tacoresen, 0,5% Bitterstoff und 10% Verunreinigungen. Das echte Tacamahac des Handels ist also durch einen sehr hohen Resengehalt und durch die Ggw. von Gummi charakterisiert. Es gehört demnach nicht zur Elemigruppe und mag vorläufig in die Boswelliagruppe der Resenharze, Abteilung Burseraceenharze, eingereiht werden. — *Tacamahinsäure*, $C_{48}H_{72}O_2$, durch Ausschütteln der äth. Harzlsg. mit 1%ig. Ammoniumcarbonatlsg., amorph, F. 95°, l. in den üblichen Harzlösungsmitteln,

optisch inaktiv. — *Tacamahalsäure*, $C_{15}H_{25}O_2$, durch Ausschütteln der von der Tacamahinsäure befreiten äth. Harzlsg. mit 1%ig. Sodalsg., F. 104—106°, gleicht der vorhergehenden S.-*Takoresen*, amorph, ll. in den üblichen Harzlösungsmitteln, läßt sich durch verd. A. (D. 0,892) in unl. *α*-Takoresen, $C_{21}H_{32}O$, F. 93—95°, und l. *β*-Takoresen, $C_{15}H_{25}O$, F. 82°, trennen. — Das gelbe äth. Öl riecht mehr nach Kampfer und Terpentinöl, als nach Elemiharz und destilliert in der Hauptmenge zwischen 170 u. 175°. (Arch. der Pharm. **242**. 395—400. 4/7. [31/3.] Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. Harries, *Über den Abbau des Parakautschuks mittels Ozon.* (Teilweise mitbearbeitet von **F. Reuter** und **G. H. Müller**.) Eine neue Methode, einen einwandsfreien Abbau des Kautschukmoleküls zu bewirken, fand Vf. in der Oxydationswirkung des Ozons. Behandelt man eine Lsg. von reinem Parakautschuk in Chlf. mit Ozon, so bleibt beim Verdunsten des Chlf. im Vakuum ein farbloser, glasig erstarrender Sirup zurück, der alle kürzlich (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 839. 842. 845; C. **1904**. I. 1143—45) für die Ozonide angegebenen Eigenschaften besitzt. Er verpufft auf Platinblech, gibt, mit W. gekocht, starke H_2O_2-Rk. Alle Löslichkeitsverhältnisse des Kautschuks sind total verändert; er ist ll. in A., Essigester, Eg., Bzl., unl. in PAe. Die Analyse des mittels eines Essigester-PAe.-Gemisches gereinigten *Ozonids* ergab eine Zus. von der Formel $C_{10}H_{16}O_6$ (Anlagerung von 2 Ozongruppen an $C_{10}H_{16}$), doch ließ eine Mol.-Gew.-Best. noch nicht entscheiden, ob das stets noch etwas Cl enthaltende Ozonid die Formel $(C_{10}H_{16}O_6)_2$ oder $(C_{10}H_{16}O_6)_3$ besitzt.

Kocht man das Ozonid kurze Zeit mit H_2O auf, so erhält man mit der farblosen, wss. Lsg. folgende charakteristischen Rkk.: 1. Starke Reduktion von FEHLINGscher Lsg. oder ammoniakalischer Silberlsg. — 2. Braunfärbung u. Verharzung mit konz. Alkalien. — 3. Mit NH_3 und Essigsäure intensive Pyrrolrk. — 4. Stechender Geruch der fortgehenden H_2O-Dämpfe. — 5. Auftreten von H_2O_2. Die Rkk. (1—4) sind typisch für den vom Vf. früher entdeckten Lävulinaldehyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 37; C. **98**. I. 448) u. den Succinaldehyd (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1183; C. **1902**. I. 1010). Kocht man das Ozonid längere Zeit mit H_2O unter Rückfluß, so tritt völlige Lsg. ein und das H_2O_2 oxydiert die primär gebildeten Aldehyde zu SS. Bläst man dann die nicht oxydierten, flüchtigen Bestandteile (Lävulinaldehyd, Aceton) mit H_2O-Dampf ab u. dampft den Destillationsrückstand ein, so läßt sich aus dem hellgelben Sirup neben *Lävulinsäure* als Hauptprod. noch in geringerer Menge eine *Bernsteinsäure* (F. 195° aus W.) isolieren, die mit den bekannten Bernsteinsäuren nicht identisch und deren Konstitution noch nicht ermittelt ist. Aus der B. der Lävulinsäure, die von zunächst bei der Spaltung entstandenem *Lävulinaldehyd* herrührt, schließt Vf. auf die Lage zweier Doppelbindungen im einfachen Mol. $C_{10}H_{16}$ (s. nebenstehendes Schema). Die bisher bei anderen Oxydationen des Kautschuks in großen Mengen gefundene Oxalsäure tritt bei dieser Oxydation nicht auf, ist somit kein direktes Spaltungsprod. — Eine ausführliche Mitteilung soll folgen. In einer Nachschrift berichtet Vf. noch über eine gemeinschaftlich mit **K. Langheld** gemachte Beobachtung. Die Ozonide besitzen die Fähigkeit, Strahlen auszusenden, deren Wirkung auf die photographische Platte viel stärker als vom Ozon selbst zu sein scheint. Im hohen Grade zeigt dies auch das oben beschriebene Kautschukozonid. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2708—11. 9/7. [27/6.*] Berlin. I. Chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

Ch. Lauth, *Alkaliechte Triphenylmethanfarbstoffe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 794—95. 5/7. — C. **1904**. II. 109.) DÜSTERBEHN.

John Edwin Mackenzie und **Alfred Francis Joseph**, *Die Einwirkung von Natriummethylat und seiner Homologen auf Benzophenonchlorid und Benzylidenchlorid. Teil II.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 227.) Die B. von Benzhydrol bei Einw. von Na-Amylat (bezw. Na-Butylat oder Na-Propylat) auf Benzophenonchlorid beruht wahrscheinlich darauf, daſs Diisoamyloxydiphenylmethan in Benzophenon und Isoamyläther zerfällt und ersteres durch den anwesenden Isoamylalkohol reduziert wird:

$$(C_6H_5)_2C(OC_5H_{11})_2 = (C_6H_5)_2CO + (C_5H_{11})_2O,$$
$$(C_6H_5)_2CO + C_5H_{11}OH = (C_6H_5)_2CHOH + C_5H_{10}O. —$$

Die Spaltung des Dibenzoxydiphenylmethans in Benzophenon und Dibenzyläther erfolgt beim Erhitzen auf 220°. (J. Chem. Soc. London **85**. 790—96. 30/5. London EC. Birkbeck College.) HENLE.

W. Dilthey u. **E. Last**, *Über die Einwirkung von Arylmagnesiumhaloiden auf Dicarbonsäuren.* Bei der erschöpfenden Behandlung von Dicarbonsäureestern mit Alkylmagnesiumsalzen hat VALEUR (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 833; C. **1901**. I. 999) ditertiäre Glykole, z. B. aus Oxalester u. CH_3·MgJ die Verb. $(CH_3)_2C(OH)$·$(HO)C(CH_3)_2$, erhalten. — Die Vff. haben versucht, unter Anwendung von Arylmagnesiumderivaten die Rk. in einem früheren Stadium festzuhalten und so event. zu Ketonen zu gelangen, beschränken sich jedoch mit Rücksicht auf die Publikationen von GATTERMANN und MAFFEZZOLI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4152; C. **1904**. I. 273) auf die Beschreibung der Endprodd. der Umsetzung. — Als sie eine äth. *Oxalester*lsg. zu äth. Phenylmagnesiumbromid zutropfen lieſsen, nach einigem Stehen das Prod. in angesäuertes Eisw. eintrugen und den Rückstand der äth. Schicht aus A. oder Eg. umkristallisierten, erhielten sie in guter Ausbeute bei 181 bis 182° schm. *β-Benzpinakolin*, $(C_6H_5)_2C$·CO·C_6H_5. — Beim Eintragen einer konz. äth. Lsg. von C_6H_5·MgBr in äth. *Malonester*lsg. und mehrstündigem Kochen entstand eine gelbliche M., deren Zerlegung mit säurehaltigem Eisw. eine viel Phenol enthaltende klebrige Substanz lieferte, die durch Verreiben mit Eg. gereinigt werden konnte. Das aus Lg. in durchsichtigen Warzen kristallisierende Produkt erwies sich als *Diphenylphenacylcarbinol*, $(C_6H_5)_2(C_6H_5$·CO·$CH_2)C$·OH. Dieser Körper steht in seinen Rkk. dem Triphenylcarbinol recht nahe; mit konz. H_2SO_4 gibt er eine gelbrote Lsg., die sich auf Zusatz von W. entfärbt; leitet man in seine Bzl.- oder Chlf.-Lsg. trocknes HCl-Gas ein und versetzt dann mit $SnCl_4$, so färbt sich die Fl. infolge von Doppelsalzbildung gelbrot. Bei ihrem F. (bei raschem Erhitzen 126—127°), sowie beim Erwärmen mit hochsd. Solvenzien zerfällt die in Bzl. und Chlf. ll., in A. u. Eg. zll., in Lg. wl. Substanz in *Benzophenon* u. *Acetophenon*. — Aus *Bernsteinsäureester* und C_6H_5·MgBr bildete sich *1,1,4,4-Tetraphenylbutylenglykol-(1,4)*, $(C_6H_5)_2C(OH)$·CH_2·CH_2·$(HO)C(C_6H_5)_2$, in quantitativer Menge. Nadeln aus Eg. oder A.; F. 202°; gibt mit konz. H_2SO_4 eine rötliche Lsg. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2639—41. 9/7. [24/6.] Zürich. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

A. Haller und **A. Guyot**, *Synthesen in der Anthracenreihe.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. I. 814; II. 117.) Nachzutragen ist der (nicht korr.) F. 247° des s. *γ-Dihydroxyl-γ-diphenyldihydroanthracens* $(C_6H_5)(OH)C<(C_6H_4)_2>C(OH)(C_6H_5)$. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 795—802. 5/7.) DÜSTERBEHN.

A. Haller und **A. Guyot**, *Synthesen in der Anthracenreihe. II. γ-Triphenyldihydroanthracen und Derivate.* I. Verf.: Läſst man eine konz. Benzollsg. von Diphenylanthron (C. r. d. l'Acad. des sciences **121**. 102; C. **95**. II. 363) in eine äth. Phenylmagnesiumbromidlsg. eintropfen und zers. die Reaktionsm. sodann durch an-

gesäuertes W., so erhält man beim Verdunsten der Ä.-Bzl.-Lsg. farblose, durchscheinende, voluminöse Kristalle des *γ-Triphenyl-γ-hydroxydihydroanthracens*, $C_{32}H_{24}O + C_4H_{10}O$, die 1 Mol. Kristalläther enthalten, diesen erst bei 120° verlieren und dann bei 200° schm.; l. in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe:

$$CO<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)_2 + C_6H_5MgBr = (BrMgO)(C_6H_5)C<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)_2,$$
$$(BrMgO)(C_6H_5)C<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)_2 + H_2O =$$
$$MgOHBr + (C_6H_5)(OH)C<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)_2.$$

Methyläther, $(C_6H_5)(CH_3O)C<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)_2$, auf Zusatz einer sd. konz. Toluollsg. des Carbinols zu sd., einige Tropfen HCl enthaltendem Methylalkohol, weiße Blättchen, F. 218°. *Äthyläther*, B. analog der des Methyläthers, weiße Nadeln, F. 250°, l. wie der Methyläther in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe. *γ-Triphenyldihydroanthracen*, $C_6H_5 \cdot CH<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)_2$, durch Einw. von Zinkstaub auf die sd. Eg.-Lsg. des Carbinols oder dessen Ä., weiße Kristalle aus Bzl. + A., F. 220°, wl. in der Mehrzahl der Lösungsmittel, l. in konz. H_2SO_4 ohne Färbung.

II. Verf.: Behandelt man den *Triphenylmethan-o-carbonsäuremethylester*, weiße Prismen aus Holzgeist, F. 98°, erhalten durch Einw. von Dimethylsulfat auf die alkal. Lsg. der S., mit Phenylmagnesiumbromid, so entsteht beim Zers. der Reaktionsm. mit angesäuertem Eisw. die *Verb.* $C_{33}H_{28}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OCH_3$, weiße Kristalle aus Toluol + Holzgeist, F. 215°. Diese Verb. ist in konz. H_2SO_4 mit orangeroter Farbe l., indessen tritt sehr bald unter Abspaltung von CH_3OH und B. von γ-Triphenyldihydroanthracen Entfärbung ein. Noch besser führt man diese Kondensation aus durch Einleiten von trocknem HCl-Gas in eine sd. Eg.-Lsg. der eben erwähnten Verb.

Es war zu erwarten, daſs man zu dem gewünschten γ-Triphenyldihydroanthracen auch durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf den o-Phtalsäure- u. o-Benzoylbenzoesäuremethylester würde gelangen können. Es hätten zunächst die Verbb. $(C_6H_5)_2C(OCH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3)(C_6H_5)_2$, bezw. $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C(OCH_3)(C_6H_5)_2$ entstehen sollen, welche dann durch Ringschlieſsung zum γ-Triphenyl-γ-hydroxydihydroanthracen, bezw. zu dessen Methyläther führen muſsten. Die Phtalsäure- und Benzoylbenzoesäuremethylester reagierten indessen auf das Phenylmagnesiumbromid in einem anderen Sinne; über die Prodd. dieser Rk. werden Vff. später berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 9—13. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

N. Waliaschko, *Über das Robinin*. (Arch. der Pharm. **242**. 383—95. 4/7. — C. **1904**. I. 1609.) DÜSTERBEHN.

H. B. Hill u. F. W. Russe, *Über die optischen Isomeren der β-Dihydrofurfuran-α,α'-dicarbonsäure*. Nach WHEELER u. HILL (Amer. Chem. J. **25**. 443; C. **1901**. II. 273) stellt die von ihnen gewonnene α-Form der *Dihydrofurfuran-α,α'-dicarbonsäure* die inaktive u. die von SEELIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1085; vgl. auch SCHRÖTTER, Stzgsber. Akad. Wiss. Wien **97**. 2b. 409) beschriebene β-Form die racemische Modifikation dar. Letztere lieſs sich wie folgt in die beiden optischen Isomeren spalten: Das Cinchoninsalz der *l*-S. ist nur etwa halb so l. wie das gleiche Salz der *d*-S. u. kann dementsprechend durch wiederholtes Umkristallisieren rein erhalten werden. Die Hauptmenge der *d*-S. verbleibt hierbei in der ersten Mutterlauge. Die hieraus isolierte S. wurde in das Strychninsalz übergeführt; da das *d*-Salz etwas schwerer l. ist als das *l*-Salz, konnte es durch mehrfaches Umlösen vom Isomeren befreit werden. — Die beiden SS. haben die Zus. $C_4H_4O(COOH)_2 + H_2O$ und schmelzen wasserfrei bei 144°; in etwa 10%ig. Lsg. drehen sie ca. 480° +, bezw. —. — Ba-Salze, $C_6H_4O_5Ba + 1^1/_2H_2O$. — Die Pb-Salze, $C_6H_4O_5Pb + 2H_2O$, der beiden

aktiven SS. sind weit l. als das gleiche Salz der racem. β-S. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2538—40. 9/7. [6/6.] Cambridge, U. S. A. HARVARD-Univ.) STELZNER.

Amé Pictet, *Über pyrogene Umlagerungen in der Pyrrolreihe.* Im Anschluſs an die Unterss. von CIAMICIAN u. MAGNAGHI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 1828), CIAMICIAN u. SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 698) und PICTET u. CRÉPIEUX (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 1904; C. **95**. II. 778) hat Vf. weitere Fälle von pyrogenen Umlagerungen in der Pyrrolreihe studiert.

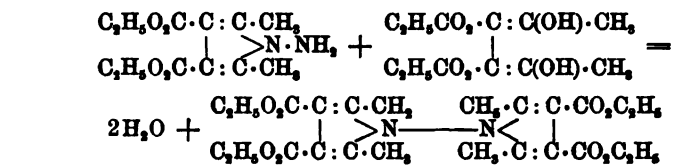
Methylpyrrole (mitbearbeitet von **A. Steinmann**). Das zuerst von BELL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1866) beschriebene *N-Methylpyrrol* haben die Vff. durch trockne Dest. des sauren schleimsauren Methylamins erhalten; farblose Fl., Kp_{730}. 112—112,5° (korr.), D^{15}_4. 0,9145, n_D^{17} = 1,48985. Beim Destillieren dieser Verb. durch ein schwach glühendes Rohr bildete sich C-Methylpyrrol, C_5H_7N, farblose Fl., Kp_{717}. 144,5—145°, D^{15}_4. 0,9446, n_D^{16} = 1,50353. Bei der Konstitutionsbest. nach den Angaben von CIAMICIAN u. SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 1408), DENNSTEDT u. LEHNE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1918; C. **89**. II. 681), ZANETTI (Gaz. chim. ital. **22**. II. 269; C. **93**. I. 17) u. MASCARELLI u. TESTONI (Gaz. chim. ital. **33**. II. 312; C. **1904**. I. 292) erwies sich dieses C-Methylpyrrol als das *α-Methylpyrrol* (vergl. Original). Ein Teil der Substanz wird unter dem Einfluſs der hohen Temperatur in *Pyridin* verwandelt (ca. 10% des angewandten N-Methylpyrrols).

Tolyl- und Naphtylpyrrole (mitbearbeitet von **G. Long**). Die Angabe von LICHTENSTEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 933. 2093; C. **81**. 403), daſs o-Tolyl- u. Naphtylpyrrole sich durch Dest. der schleimsauren Salze nicht gewinnen lassen, konnten die Vff. nicht bestätigen, da die Darst. der genannten Verbb. ebenso leicht vor sich geht, als diejenige der Phenyl- und p-Tolylpyrrole. Die Eigenschaften dieser Körper sind folgende: *N-o-Tolylpyrrol*, $C_{11}H_{11}N$, farbloses Öl, Kp. 246°; purpurrote Fichtenspanrk. — *N-p-Tolylpyrrol*, perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. A.), F. 82°, $Kp_{738,5}$. 252° (korr.); violettrote Fichtenspanrk. — *N-α-Naphtylpyrrol*, $C_{14}H_{11}N$; farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 42°, Kp. über 360°; lilarote Fichtenspanrk. — *N-β-Naphtylpyrrol*, kleine Schuppen (aus verd. A.), F. 107°, Kp. über 360°; violettrote Fichtenspanrk. Diese 4 Verbb. sind sll. in A., Bzl., PAe. u. Chlf., swl. in sd. W.; sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Bei der Dest. durch zu beginnender Rotglut erhitzte Verbrennungsröhren setzen sich drei von ihnen zu den entsprechenden α-Arylpyrrolen um; bei dem N-α-Naphtylpyrrol trat völlige Zers. ein. Die Umlagerungsprodd. wurden von unverändertem Ausgangsmaterial entweder durch Überführung in das K-Salz oder durch wiederholte Kristallisation aus w., verd. A. getrennt. Sie zeigten folgende Eigenschaften: *α-o-Tolylpyrrol*, Öl, Kp. 284°; färbt in alkoh. Lsg. den Fichtenspan rotviolett. — *α-p-Tolylpyrrol*, weiſse Blättchen, F. 153°, Kp. 294°, violette Fichtenspanrk.; sll. in A., Ä., Chlf., Bzl. u. PAe., swl. in sd. W.; mit Wasserdämpfen flüchtig. — *α-β-Naphtylpyrrol*, perlmutterglänzende Blättchen, F. 155°; ll. in A., Bzl., Chlf. und PAe; färbt den Fichtenspan violettblau.

Benzoylpyrrole (mitbearbeitet von **S. Rudstein**). Während es CIAMICIAN u. DENNSTEDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 2955) nicht gelungen ist, N-Benzoylpyrrol durch Einw. von Benzoylchlorid auf Pyrrolkalium darzustellen, erhielten Vff. leicht und mit guter Ausbeute diese Verb., indem sie Pyrrol in sd., benzolischer Lsg. mit der berechneten Menge K behandelten u. dem entstandenen K-Salz Benzoylchlorid in kleinem Überschuſs zusetzten. Nach Entfernung des Bzls. wurde der Rückstand mit H_2O behandelt, mittels Ä. extrahiert, über $CaCl_2$ getrocknet und rektifiziert. Dieses *N-Benzoylpyrrol*, $C_{11}H_9NO$, ist ein gelbliches Öl, Kp_{715}. 276° (korr.); ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg. u. PAe., unl. in W., SS. u. Alkalien; flüchtig mit Wasserdämpfen. Durch ein schwach rotglühendes Rohr destilliert, verwandelt es sich in

ein gelbes, beim Erkalten erstarrendes Öl (Kp. ca. 320°). Die durch Umkristallisieren aus verd. A., sd. W. oder PAe. erhaltenen, farblosen Prismen erwiesen sich mit dem „*Pyrrylphenylketon*“ von CIAMICIAN u. DENNSTEDT identisch, welches demnach als *α-Benzoylpyrrol* anzusehen ist; F. 77°; ll. in A., Bzl. u. Eg., sll. in PAe., fast unl. in k. W., flüchtig mit Wasserdämpfen, keine Fichtenspanrk. — *Oxim*, $C_{11}H_{10}N_2O$, weifse Nadeln (aus verd. A.), F. 147°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2792—97. 23/7. [4/7.] Genf. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

Carl Bülow u. **Constantin Sautermeister**, *Über den N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester als Muttersubstanz für die Darstellung von N-Bis-[Pyrrolderivaten]*. Die Vff. teilen im Anschlufs an eine Abhandlung von KORSCHUN (S. 240), welcher bei der Einw. von Hydrazin auf Diacetopropionsäureester als Nebenprod. eine vermutlich vom N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3(4)-monocarbonsäureester sich ableitende Verb. erhalten hat, ihre schon angekündigten Unterss. über den *N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester* mit. Diese Verb. kondensiert sich mit *Diacetbernsteinsäureester* im Sinne der Gleichung:



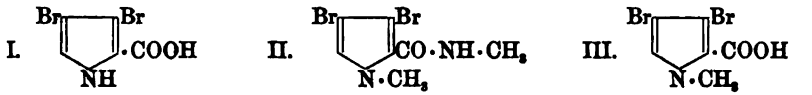
zum N-Bis-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester], womit der Nachweis geliefert ist, dafs der N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester eine freie Aminogruppe mit basischen Eigenschaften besitzt. Dieselbe Bispyrrolverb. erhält man dann auch durch Kondensation von 2 Mol. Diacetbernsteinsäureester mit 1 Mol. Hydrazin unter geeigneten Bedingungen. Durch Verseifung des neuen Bispyrrolcarbonsäureesters mit alkoh.-wss. KOH gelangt man zur freien Tetracarbonsäure, die sich beim Erhitzen auf 290° zers.; der Zersetzungsrückstand zeigt die Fichtenspanreaktion. Die Tetracarbonsäure läfst sich unter Anwendung von Phenolphtalein nicht austitrieren, da ihre Acidität in ungleich stärkerem Verhältnis abnimmt, je weiter die Salzbildung fortschreitet.

Experimenteller Teil. Kocht man 1. N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester mit Diacetbernsteinsäureester in Eg. mehrere Stunden, teilweise unter Zusatz von W., oder 2. Diacetbernsteinsäureester (2 Mol.) mit Hydrazinhydrat (1 Mol.) ebenfalls in Eg.-Lsg. 10 Stdn. unter Rückfluſs, so erhält man den *N-Bis-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester]*, $C_{24}H_{32}O_8N_2$; farblose Nadeln oder Blättchen aus verd. A., F. 126—127°; swl. in sd. Lg., unl. in W., sonst ll. (Als Nebenprod. wird ein aus der essigsauren Mutterlauge durch Wasser ausfällbares, noch nicht näher untersuchtes Öl erhalten.) *N-Bis-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure]*, $C_{16}H_{16}O_8N_2$. B. durch Kochen des Esters mit einem Gemisch von Methylalkohol und wss. Kali; kristallisiert mit 1 Mol. H_2O, das durch längeres Liegen der S. an der Luft oder im Exsikkator zum Teil, beim Erhitzen der S. auf 80—92° vollständig ausgetrieben wird; F. 290° unter Zers.; l. in A., Aceton u. Eg., wl. in sd. W., unl. in Ä., Bzl. u. Chlf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2697—2702. 9/7. [27/6.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

Eug. Khotinsky u. **Amé Pictet**, *Über Bromderivate der Pyrrol-α-carbonsäure und der N-Methylpyrrol-α-carbonsäure*. In Fortsetzung einer früheren Unters. von PICTET und CRÉPIEUX (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 2018; C. **98**. II. 787) wollten die Vff. untersuchen, ob nach sofortiger Einführung von zwei Halogenatomen in

das Molekül der Pyrrole dieselben sich durch gelindere Mittel direkt in Tetrahydroderivate (Pyrrolidine) umwandeln lassen würden. Die zu diesen Versuchen nötigen, bisher unbekannten Dihalogenpyrrole sollten durch Halogenisierung der Pyrrolcarbonsäuren und darauffolgende Eliminierung des Carboxyls dargestellt werden. Vff. untersuchten zunächst die Einw. von Brom auf das Amid der Pyrrol-α-carbonsäure (Carbopyrrolamid von SCHWANERT) und auf das Methylamid der N-Methylpyrrol-α-carbonsäure (Dimethylcarbopyrrolamid von BELL). Die durch Bromierung dieser Verbb. in Eg.-Lsg. erhaltenen Dibromderivate haben die Br-Atome in $\beta\beta'$-Stellungen, wie die Oxydation zu Dibrommaleïnimid, bezw. Dibrommaleïnmethylimid bewies. Durch Verseifen mittels KOH lieferten diese Amide die entsprechenden SS. (s. unten), die sich aber nicht (durch Abspaltung des α-ständigen Carboxyls) in die erwarteten Dibrompyrrole überführen ließen. Sd. W. ist ohne irgend welche Einw. auf sie und beim Erhitzen tritt völlige Zers. ein.

Gibt man zu einer Lsg. von Carbopyrrolamid in 40—50 Tl. Eg. unter Kühlung die berechnete Menge Brom allmählich zu, so erhält man aus dem eingedampften Rückstand *Dibrompyrrol-α-carbonsäureamid*, $C_5H_4ON_2Br_2$, das aus Eg. in farblosen Blättchen mit 1 Mol. Kristallessigsäure (F. 145—146°), aus w. H_2O in farblosen Blättchen mit 1 Mol. H_2O kristallisiert (F. 158°); ll. in A., Ä., Aceton und Eg., zl. in Bzl. und Chlf., wl. in k. W. und PAe., l. in Alkalien unter Salzbildung. Bei Einw. von konz. HNO_3 und Eingießen der Lsg. in H_2O erhält man *Dibrommaleïnimid* (F. 225°). Durch 2—3stündiges Erhitzen des Amids mit alkoh. KOH im Einschmelzrohr auf 100—115°, Lösen des Prod. in H_2O und fällen mit HCl entsteht *Dibrompyrrol-α-carbonsäure* (I.), Blättchen (aus H_2O) mit 1 Mol. Kristallwasser, F.



110°, wasserfrei F. 158°; ll. in A., Ä. und Aceton, zl. in Bzl., Chlf. und Eg., unl. in PAe. Sie ist wahrscheinlich mit der von CIAMICIAN und SILBER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2388) durch Kochen des Tetrabrompyrokolls mit KOH erhaltenen Verb. identisch. — Beim Behandeln des Dimethylcarbopyrrolamids in Eg.-Lsg. mit 4 Atomen Brom unter Kühlung und Eingießen der Lsg. in H_2O gewinnt man *Dibrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäuremethylamid* (II.), seidenglänzende Nadeln (aus verd. A.), F. 137°; ll. in A., Ä., Eg., Chlf. und Bzl., fast unl. in W. und PAe. Durch Verseifen des Methylamids mittels alkoh. KOH bei 130° erhält man *Dibrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäure* (III.); weiße Nadeln, ohne F., sll. in Ä., A. und Aceton, unl. in W. und PAe. Bei der Oxydation der S. mittels konz. HNO_3 resultierte *Dibrommaleïnsäuremethylimid*.

Versetzt man die essigsaure Lsg. des Methylamids mit 2 At. Brom und verd. mit H_2O, so fällt vorstehende Dibromverb. als Nd., während *Monobrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäuremethylamid*, $C_7H_9ON_2Br$, in Lsg. bleibt u. mittels Ä. extrahiert werden kann; weiße Nadeln (aus h. W.), F. 112°; ll. in A., Ä., Aceton, Chlf. und Eg., wl. in k. W. u. PAe. Beim Verseifen dieser Verb. mittels alkoh. KOH bildet sich *Monobrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäure*, $C_6H_6O_2NBr$; perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. A.), zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; sll. in A., Ä. und Aceton, zl. in Chlf. und Eg., wl. in W. und unl. in Bzl. und PAe. — *Tribrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäuremethylamid*, $C_7H_7ON_2Br$, entsteht beim Versetzen der Eg.-Lsg. des Methylamids mit 6 At. Brom und Eindampfen zur Trockne; glänzende Blättchen (aus verd. Essigsäure oder A.), F. 176°; ll. in A. und Chlf., wl. in Bzl. und Ä., unl. in W. und PAe. Durch längeres Erhitzen dieses Tribrommethylamids mit alkoh. KOH auf 145° erhält man *Tribrom-N-methylpyrrol-α-carbonsäure*, $C_6H_4O_2NBr_3$; weiße Nadeln (aus A.), zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm.; ll. in Ä.

und Aceton, wl. in A., Eg., Bzl. u. Chlf., unl. in W. u. PAe. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2798—2802. 23/7. [4/7.]. Genf. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) VOLLAND.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* VI. Abhandlung: *Über Tolyl- und Benzylderivate des Furodiazols und Thiodiazols* (in Gemeinschaft mit **Henry P. Stevens**). Die als Ausgangsmaterial dienenden sekundären symm. Säurehydrazide wurden durch Einw. von Jod in alkoh. Lsg. auf die primären Säurehydrazide oder durch Erhitzen der letzteren mit Säureester im geschlossenen Rohr dargestellt (Methoden von CURTIUS). Die aus Hydrazinhydrat und Säureester zunächst gewonnenen primären Säurehydrazide wurden, so weit neu dargestellt, als solche in Form ihrer Aldehydkondensationsprodd. gekennzeichnet. Die sekundären Hydrazide der 3 Toluylsäuren spalten beim Erhitzen auf 300° leicht H_2O ab unter B. der entsprechenden Furodiazole, die äufserst beständige Verbb. sind. Di-p-tolylfurodiazol und die entsprechende $AgNO_3$-Verb. sind schon von PINNER (LIEBIGs Ann. **298**. 16; C. **97**. II. 973) dargestellt worden, der aber bedeutend höhere FF. angibt.

Toluylsäurehydrazide, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Erhitzt man 1 Mol. o-Toluylsäureester (Kp. 103°) mit etwas mehr als 1 Mol. Hydrazinhydrat 4 Stdn. lang am Rückflufskühler zum Sieden, so resultiert *o-Toluylsäurehydrazid*; Nadeln (aus verd. A. oder Ä.), F. 124°; sll. in A., Chlf., Aceton und Eg., wl. in W. und kaum l. in Lg. — In entsprechender Weise wurden *m-Toluylsäurehydrazid* (weifse Blättchen aus verd. A., F. 97°; sll. in w. A., Chlf., Eg., wl. in W. und Ä., unl. in Lg.) und *p-Toluylsäurehydrazid* gewonnen; glänzende Blättchen (aus verd. A.), F. 117°; ll. in A., Chlf., Aceton und Eg., wl. in W. und Ä., unl. in Lg. Alle 3 genannten Verbb. reduzieren ammoniakalische Silberlsg. in der Kälte, FEHLINGsche Lsg. erst beim Erwärmen. — Aldehydkondensationsprodukte der Toluylsäurehydrazide. Schüttelt man in H_2O gelöstes o-Toluylsäurehydrazid mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd kräftig durch, so erhält man *Benzal-o-toluylsäurehydrazid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$; weifse Nadeln (aus h. A.), F. 164°, ll. in sd. A., Chlf., Eg., wl. in Ä. — Die wss. Lsg. des Hydrazids, mit Salicylaldehyd geschüttelt, gibt *o-Oxybenzal-o-toluylsäurehydrazid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$; gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 166°; l. in Chlf., Aceton u. Eg., wl. in Ä. — In analoger Weise wurden dargestellt: *Benzal-m-toluylsäurehydrazid*, farblose Nädelchen (aus verd. A.), F. 139°; ll. in Chlf., Aceton und Eg., wl. in Ä. — *Benzal-p-toluylsäurehydrazid*, weifse Nädelchen (aus A.), F. 235°; ll. in Eg., schwerer in Chlf. u. Aceton, unl. in Ä. — *o-Oxybenzal-p-toluylsäurehydrazid*, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 197°; wl. in Ä. und Chlf., leichter in Aceton und Eg.

Symmetrisches sekundäres Toluylsäurehydrazin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Durch Erwärmen einer alkoh. Lsg. von primärem o-Toluylsäurehydrazid mit einer alkoh. Jodlsg. oder besser durch sechsstündiges Erhitzen gleicher Mengen o-Toluylsäurehydrazid u. o-Toluylsäureäthylester im geschlossenen Rohr auf 150° erhält man symm. *Di-o-toluylsäurehydrazin*; weifse Nadeln (aus A.), F. 217°; l. in A., Aceton und Chlf., swl. in h. W. und Ä., unl. in Lg. Bei dem zweiten Darstellungsverf. bildet sich nebenbei etwas Di-o-tolylfurodiazol (s. unten), das beim Kochen des Reaktionsprod. mit verd. NaOH ungelöst zurückbleibt. — In analoger Weise entsteht das *symmetrische Di-m-toluylsäurehydrazin* entweder durch Erwärmen des primären m-Toluylsäurehydrazids in A. mit alkoh. Jodlsg., oder in besserer Ausbeute durch Erhitzen von Hydrazid und Ester im Rohr auf 150°. Die Verb. bildet weifse, zu Büscheln vereinigte Nadeln (aus A.), F. 214 bis 216°; zl. in A. und Chlf., unl. in Lg., W. und Ä. — *Symmetrisches Di-p-toluylsäurehydrazin* wird durch Einw. von Jod auf das primäre Hydrazid erhalten; weifse Nadeln (aus A.), F. 250°; unl. in W., Ä. und Lg., l. in Aceton, A. und Chlf.

Erhitzt man sekundäres o-Toluylsäurehydrazin im Luftbad $^1/_2$ Stunde lang auf ca. 300° und destilliert die durch H_2O-Abspaltung erhaltene M. im Vakuum, so resultiert das bereits oben erwähnte *Di-o-tolylfurodiazol* (I.); weiſse Nadeln (aus wss. A.), F. 121°; ll. in Aceton, Chlf., Lg. und h. A., zll. in Ä.; unl. in W. Die Verb. läſst sich mit Alkalien oder verd. SS. längere Zeit unverändert kochen. — Silber-

I. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{<}{\substack{N-N \\ -O-}}{>}C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C{<}{\substack{N-N \\ -O-}}{>}C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$

nitratverb. des Furodiazols, $C_{16}H_{14}N_2 \cdot 2AgNO_3$; silberglänzendes, kristallin. Pulver (aus A.), F. unscharf bei 156°; zers. sich, über den F. erhitzt, in explosiver Weise. — In derselben Weise gewinnt man aus dem symm. sekundären m-Toluylsäurehydrazin das durch Umkristallisieren nicht zu reinigende *Di-m-tolylfurodiazol*; kristallinisch, F. 72°; sll. in A., Ä., Chlf. und Aceton, unl. in W. — $C_{16}H_{14}N_2O \cdot AgNO_3$, weiſses, kristallinisches Pulver, F. 206°. — *Di-p-tolylfurodiazol*, farblose Nadeln (aus sd. A.), F. 175°; ll. in Ä., A., Chlf., Eg., zll. in Lg., spurenweise in h. W., ist wie die o- und m-Verb. sehr beständig und wird selbst durch 6stündiges Kochen mit verd. H_2SO_4 kaum verändert. — $C_{16}H_{14}N_2O \cdot AgNO_3$, kristallinisches Pulver, F. 235°.

Erhitzt man das von CURTIUS und BOETZELEN (J. f. pr. Chem. [2] **64**. 316; C. **1901**. II. 1056) dargestellte symm. sekundäre Phenylessigsäurehydrazid 1 Std. lang auf 230—240°, so erhält man statt des erwarteten Furodiazolderivates in der Hauptsache *Benzylcyanid*. Fügt man aber vor dem Erhitzen die doppelte Menge Chlorzink zu, so entsteht *Dibenzylfurodiazol* (II.), teils als solches, teils in Verb. mit Chlorzink, aus der man es mittels NaOH frei macht; gelbe Nadeln (aus wss. A.), F. 98°; ll. in Ä., A., Chlf. und Eg., l. in Lg., swl. in h. W. Es ist weniger beständig wie die Ditolylfurodiazole und gibt eine bei 120° unscharf schm. $AgNO_3$-Verb. — Wird ein inniges Gemenge von symm. sekundärem p-Toluylsäurehydrazid u. Schwefelphosphor im Vakuum allmählich auf 300° erhitzt und der Rückstand mit NaOH ausgekocht, so läſst sich aus der schwarzen M. mittels A. *Di-p-tolylthiodiazol* (III.) isolieren; gelbe Tafeln oder Nadeln (aus A.), F. 156 bis 158°; ll. in A., Aceton und Chlf., l. in Ä. und Lg., spurenweise l. in h. W., ist sehr beständig. — Durch Erhitzen von Schwefelphosphor mit symm. sekundärem Phenylessigsäureanhydrid im Vakuum wurde *Dibenzylthiodiazol*, $C_{16}H_{14}ON_2$, erhalten; gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 98°; ll. in Ä., A., Aceton, Chlf. u. verd. H_2SO_4, swl. in h. W. u. Lg., ist äuſserst beständig gegen verd. SS. und Alkalien. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 366—81. 30/4. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) VOLLAND.

III. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{<}{\substack{N-N \\ -S-}}{>}C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* VII. Abhandlung. *Über die Überführung des symm. sek. Hydrazids der m-Chlorbenzoesäure in bb_1-Diazolabkömmlinge* (in Gemeinschaft mit **Hans Förster**). Wird ein Gemenge gleicher Teile Phosphorpentoxyd u. Di-m-chlorbenzoylhydrazid, $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Cl$ (vgl. CURTIUS u. FÖRSTER, J. f. pr. Chem. [2] **64**. 329; C. **1901**. II. 1057), im Vakuum auf ca. 300° erhitzt u. das in die Vorlage übergegangene, allmählich erstarrende Öl mit absol. A. erhitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten *Di-m-chlorphenylfuro(bb_1)diazol* (I.) aus; weiſse Nadeln, F. 144°; ll. in Ä., Chlf. u. sd. A., unl. in W. — Silbernitratverb.; weiſse Nädelchen (aus A.), F. 210°; ziemlich lichtempfindlich. — Erhitzt man ein inniges Gemisch von Di-m-chlorben-

I. $ClC_6H_4C{<}{\substack{N-N \\ -O-}}{>}CC_6H_4Cl$ II. $ClC_6H_4C{<}{\substack{N-N \\ -S-}}{>}CC_6H_4Cl$

zoylhydrazid u. Schwefelphosphor allmählich im Vakuum auf 250—300°, so erhält man im Rückstand *Di-m-chlorphenylthio(bb₁)diazol* (II.); weiſse Nadeln (aus absol. A.), F. 151°; ll. in Aceton, Chlf. und H_2SO_4, zl. in Ä. u. A., unl in W.; ist gegen SS. und Alkalien beständig. — Erhitzt man endlich Dichlorbenzoylhydrazin mit Chlorzinkammoniak 2—3 Stdn. lang im Luftbad auf 300°, kocht die erkaltete M. mit NaOH auf, leitet H_2S ein und säuert das Filtrat vorsichtig an, so gewinnt man *Di-m-chlorphenylpyrro(bb₁)diazol* (III.), Kristalle (aus Bzl.), F. 220°. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 382—84. 30/4. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

III. $ClC_6H_4C{<}{\substack{N-N\\NH-}}{>}CC_6H_4Cl$

VOLLAND.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* VIII. Abhandlung. *Über die Überführung der sek. symm. Brombenzoylhydrazide in Abkömmlinge des Furo(bb₁)diazols und Thio(bb₁)diazols* (in Gemeinschaft mit **Akop Johannissien**). Die drei symm. Dibrombenzoylhydrazide wurden erhalten durch Einw. der entsprechenden Brombenzoylchloride auf Hydrazinhydrat, bezw. eine Lsg. von Hydrazinsulfat u. KOH nach SCHOTTEN-BAUMANN. Ohne das Säurechlorid rein darzustellen, nimmt man das Einwirkungsprod. von PCl_5 auf die S. in Ä. auf, befreit es durch Schütteln mit Eisw. von HCl u. $POCl_3$ und verwendet die äth. Chloridlsg. direkt zur Acidylierung.

Brombenzoesäure wird mit $1^1/_2$ Mol. PCl_5 durchgeschüttelt (stürmische Rk.), das erkaltete Prod. in Ä. aufgenommen, die äth. Lsg. mit Eisw. ausgeschüttelt und hierauf mit einer Lsg. von Hydrazinsulfat in NaOH versetzt. Das in geringer Menge nebenbei entstandene primäre Brombenzoylhydrazid wurde der Lsg. durch Ausschütteln mit Benzaldehyd entzogen. Das so gewonnene *sek. symm. o-Brombenzoylhydrazid* (*α,β-Di[2-brombenzoyl]hydrazin*), $C_6H_4BrCONH—NHCOC_6H_4Br$, bildet weiſse Nädelchen (aus Eg.), F. 245°; wl. in h. A. u. Eg., unl. in W., Ä., Chlf. — Erhitzt man ein inniges Gemisch dieser Verb. mit P_2O_5 im Vakuum, so geht bei 240—250° (13 mm) *Di[2-bromphenyl]furo(bb₁)diazol* (I.) über; Blättchen aus absol. A.), F. 108°; ll. in Ä. und sd. A., unl. in W. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg. keinen Nd. — Wird ein Gemisch von sek. symm. o-Brombenzhydrazid

I. $C_6H_4BrC{<}{\substack{N-N\\O}}{>}CC_6H_4Br$ II. $C_6H_4BrC{<}{\substack{N-N\\S}}{>}CC_6H_4Br$

mit P_2S_5 im Vakuum auf 200° erhitzt, so läſst sich aus dem Rückstand *Di[2-bromphenyl]thio(bb₁)diazol* (II.) isolieren; kristallinisches Pulver, F. 117°; ll. in Ä. und h. A., unl. in W. — *Sek. symm. m-Brombenzoylhydrazid* (*α,β-Di[3-brombenzoyl]hydrazin* wurde aus m-Brombenzoylchlorid in der bei Di[2-brombenzoyl]hydrazid angegebenen Weise dargestellt (F. 265°) u. ist mit der von CURTIUS u. PORTNER (J. f. pr. Chem. [2] **58**. 194; C. **98**. II. 1126) gewonnenen Verb. identisch. Durch Erhitzen gleicher Mengen dieses Hydrazids mit P_2O_5 auf 300° im Vakuum entsteht *Di[3-bromphenyl]furo(bb₁)-diazol*, $C_{14}H_5ON_2Br_2$; weiſse, mkr. Nadeln (aus A.), F. 179°; ll. in Ä., Chlf. u. sd. A. — In analoger Weise wurde durch Erhitzen mit P_2S_5 auf 250° *Di[3-bromphenyl]-thio(bb₁)diazol*, $C_{14}H_3N_2Br_2S$, erhalten; Nädelchen (aus A.), F. 175°; sll. in Ä. und Chlf., l. in A. und H_2SO_4.

Das *sek. symm. p-Brombenzoylhydrazid* (*α,β-Di[4-brombenzoyl]hydrazin*) (Darstellungsverf. wie bei den Isomeren) bildet Blättchen (aus Eg.), F. ca. 300° unter Zers., wl. in h. A. und Eg., unl. in W. und Ä. Erhitzt man dieses Hydrazid mit P_2O_5 im Vakuum auf 300°, so resultiert *Di[4-bromphenyl]furo(bb₁)diazol* (Nadeln aus A., F. 249°, l. in Ä., Chlf. und h. A.), während sich beim Erhitzen mit P_2S_5 auf 250° neben etwas Furodiazol *Di[4-bromphenyl]thio(bb₁)diazol* bildet; Schuppen, F. 237°, l. in Ä. u. h. A., unl. in W. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 474—81. 3/6. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

VOLLAND.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* IX. Abhandlung. *Über die Überführung der Hydrazide der Propionsäure und Isovaleriansäure in heterocyklische Verbindungen* (in Gemeinschaft mit **Hermann Hille**). Erhitzt man Dipropionylhydrazid (vgl. CURTIUS u. HILLE, J. f. pr. Chem. [2] **64**. 406; C. **1902**. I. 21) und Propionsäureanhydrid im Bombenrohr 12 Stdn. lang auf 200° u. unterwirft das fl. Reaktionsprod. der fraktionierten Dest., so geht bei 192—198° *Diäthylfuro(bb₁)diazol* (I.) über; Fl. vom Kp_{760}. 198°, mischbar mit W., A. und Ä.; gibt mit $HgCl_2$ weifsen Nd. — Beim Erhitzen von symm. sek. Propionylhydrazid mit P_2S_5 auf 100—115° (14 mm) destilliert *Diäthylthio(bb₁)-*

I. $C_2H_5\cdot C\langle{}^{N-N}_{O}\rangle C\cdot C_2H_5$ II. $C_2H_5\cdot C\langle{}^{N-N}_{S}\rangle C\cdot C_2H_5$ III. $C_4H_9\cdot C\langle{}^{NH-N}_{N-NH}\rangle C\cdot C_4H_9$

diazol (II.) über; farblose, stark lichtbrechende Fl. von eigentümlichem Geruch, Kp_{14}. 105°, l. in W., A. und Ä. — *Diisobutyl-s-dihydrotetrazin* (III.) wurde als Nebenprod. bei der Darst. von Isovaleriansäureanhydrid (l. c.) gewonnen; rechtwinklig begrenzte, anisotrope Tafeln, F. 197°; ll. in A. und verd. SS., wl. in W. und Ä. — Werden Valeriansäureäthylester und Hydrazinhydrat im Rohre 12 Stdn. lang auf 220—230° erhitzt und das Reaktionsgemisch fraktioniert, so erhält man *Diisobutylfuro(bb₁)diazol*, $C_{10}H_{18}ON_2$; stark lichtbrechende, farblose Fl., Kp_{760}. 232°, Kp_{17}. 140°; mischbar mit W., A. und Ä.; gibt mit $HgCl_2$-Lsg. weifsen Nd. — Beim Erhitzen von Diisovalerianhydrazid (l. c.) mit P_2S_5 auf 115—135° (20 mm) destilliert *Diisobutylthio(bb₁)diazol*, $C_{10}H_{16}N_2S$, über; farbl. Fl. von angenehmem Geruch, Kp_{25}. 130 bis 132°, ist mischbar mit A. u. Ä., nicht mit W. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 480—85. 3/6. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

F. Carlo Palazzo, *Einwirkung von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester.* Dabei entsteht entgegen der früheren (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. I. 562; C. **1902**. II. 646) Annahme eine *N-haltige Verbindung* der Formel $C_7H_9O_4N\cdot H_2O$. Die Darst. derselben (Ausbeute bis 25% des Gewichts des Ä.) geschah nach den früheren Angaben unter Verwendung von Bzl. als Extraktionsmittel. Aus W. glänzende Kristalle, $C_7H_9O_4N\cdot H_2O$, F. 166°; Ag-Salz, $C_7H_8O_4NAg$, weifse M., im direkten Licht sich violett färbend, von 130—220° sich zers., unl. in organischen Solvenzien, wl. selbst in w. W., l. unter Zers. in SS., sll. in NH_3. Die Ggw. eines sauren H-Atoms in der Verb., d. h. die Formel $C_7H_8O_3N\cdot OH + H_2O$, fand noch bei der Titrierung mit KOH ihre Bestätigung; auch gelang es sehr leicht, aus dem Ag-Salz, in wenig absolutem A. suspendiert, mittels überschüssigem C_2H_5J den *Monoäthyläther*, $C_7H_8O_3NOC_2H_5$, aus viel w. W. glänzende, leicht verseifbare Nadeln, F. 80°, zu gewinnen. Neben der N-haltigen Verb. entstehen bei der Einw. von Hydroxylamin auf den Dimethylpyrondicarbonsäureester nur Spaltungsprodd. des letzteren, wie *Alkohol*, *Aceton*. Beim Erhitzen der N-haltigen Verb., bezw. ihrer Salze mit H_2SO_4 entstehen gemäfs der Gleichung:

$$C_7H_9O_4N + 4H_2O = NH_2OH + 2CH_3CO_2H + CO_2 + C_2H_5OH$$

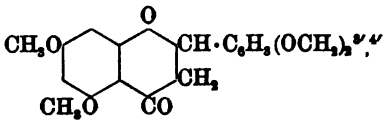
unter Abspaltung von CO_2 und NH_2OH *Alkohol* u. *Essigsäure*. Die Oxydation mit $KMnO_4$ ergab neben HNO_2 und HNO_3· *Essigsäure* und *Oxalsäure*. — Was nun die Konstitution der Verb. $C_7H_9O_4N$ betrifft, so nimmt Vf. für dieselbe die Formel I. an, die am ehesten ihrem Verhalten entspricht. Dieser Formel legt man aber auch

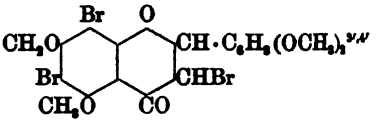
I. $\begin{array}{l} \cdot\ CH_3C-O \\ \quad\ \ \| \quad\ \ | \\ C_2H_5OOCC-C:NOH \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH_3C\ \ O\ \ OCCH_3 \\ \quad\ \ \| \quad\ \ | \quad\ \ | \\ C_2H_5OOC-C=CCOOC_2H_5 \end{array}$

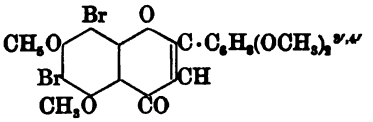
zweckmäfsig die Konstitution der Formel II. für den CONRAD-GUTHZEITschen Di-

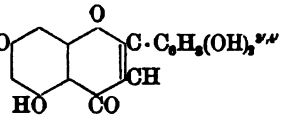
methylpyrondicarbonsäureester zu Grunde, wodurch sich alle Schwierigkeiten beheben. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 458—82. 24/6. [Febr.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Breslau.

S. Fainberg und **St. v. Kostanecki**, *Eine zweite Synthese des Luteolins.* v. KOSTANECKI, LAMPE und TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1402; C. **1904**. I. 1355) haben das *1,3,3',4'-Tetramethoxyflavanon* (I.) in Quercetin (1,3,3',4'-Tetraoxyflavonol) übergeführt. Das gleiche Flavanonderivat ist aber auch zur Synthese des Luteolins zu verwenden, und zwar nach dem Verf. von v. KOSTANECKI, LEVI u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 326; C. **99**. I. 746). — Löst man 1 Mol.-Gew. desselben in Chlf. und fügt 3 Mol.-Gew. Brom hinzu, so fällt eine gelbliche Kristallmasse aus, die nach Behandeln mit h. A. das wl. *2,4-α-Tribrom-1,3,3'4,4'-tetramethoxyflavanon* (II.) als weifses Kristallpulver hinterläfst. Nadeln aus Bzl.-A.; F. 200° unter Zers. — Geht bei der Einw. von konz. KOH auf seine mit h. A. vermischte Bzl.-Lsg. in *2,4-Dibrom-1,3,3',4'-tetramethoxyflavon* (III.) über; Nadeln aus Eg.-A.; F. 261—262°; fast unl. in A., Bzl. — Kocht man diese Verb., fein gepulvert, 4 bis

I. 

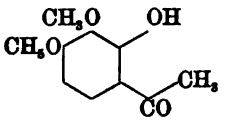
II. 

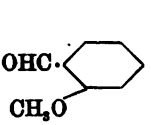
III. 

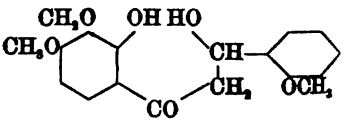
IV. 

5 Stdn. mit konz. HJ, gieſst in $NaHSO_3$-Lsg. ein und kristallisiert den Nd. aus verd. A. um, so erhält man rohes *Luteolin (1,3,3',4'-Tetraoxyflavon;* IV.), das man über die Acetylverb. reinigt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2625—27. 9/7. [24/6.] Bern. Univ.-Lab.)
STELZNER.

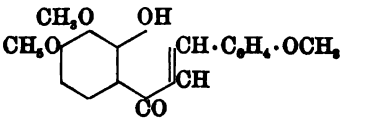
S. S. Cohen und **St. v. Kostanecki**, *Über das 3,4,2'-Trioxyflavonol.* Bei der Kondensation des *Gallacetophenondimethyläthers* (I.) mit *Salicylaldehydmethyläther* (II.)

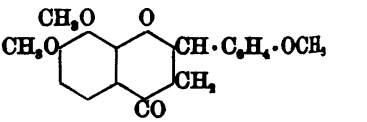
I. 

II. 

III. 

scheint primär ein Aldol (III.) zu entstehen, welches dann teils in der Seitenkette, teils unter Ringschluſs 1 Mol. H_2O abspaltet; infolgedessen ist das Prod. ein Gemisch des Chalkonderivats IV. mit dem Flavanon V. Kocht man letzteres längere Zeit

IV. 

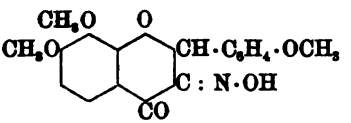
V. 

mit verd. Mineralsäuren, so nimmt es wieder 1 Mol. H_2O auf; das Aldol III. bildet sich zurück und liefert dann durch erneute Wasserabspaltung ein Gemisch von (viel) Flavanon mit (wenig) Chalkon. — Die Aldole vom Typus III. sind nicht in reiner Form zu isolieren; auch die von v. KOSTANECKI, LAMPE und TAMBOR (Ber.

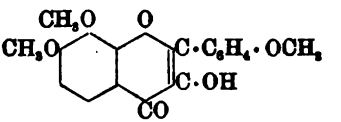
Dtsch. chem. Ges. **37**. 773; C. **1904**. I. 1157) aus *2'-Oxy-4'-äthoxy-3,4-dimethoxychalkon* mit SS. gewonnene Substanz war, wie sich inzwischen herausgestellt hat, kein Aldol, sondern lediglich verunreinigtes *3-Äthoxy-3',4'-dimethoxyflavanon*.

Behufs Darst. des *2'-Oxy-3',4',2-trimethoxychalkons* (IV.) fügt man zu einer lauwarmen Lsg. von 10 g Gallacetophenondimethyläther und 7 g Salicylaldehydmethyläther in 30 ccm A. 20 g 50%ig. NaOH, fällt nach einiger Zeit mit sehr verd. HCl und löst aus A. um. Hellgelbe Nadeln; F. 105°; Lsg. in konz. H_2SO_4 orangerot. — Acetylverb., $(CH_3O)_2(CH_3CO\cdot O)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$. Nadeln aus A.; F. 88°. — Zur Gewinnung des *3,4,2'-Trimethoxyflavanons* (V.) kondensiert man die Verbb. I. u. II. in der Wärme und kristallisiert aus A. um, wobei das leichter l. Chalkon in Lsg. bleibt. — Behufs Umwandlung von IV. in V. versetzt man eine Lsg. von 10 g Chalkon in 360 ccm A. mit 110 ccm HCl der D. 1,19 u. 220 ccm W., kocht 24 Stdn., saugt von dem zuerst ausfallenden gelben Chalkon ab und löst das später folgende weifse Flavanon aus A. um. Prismen; F. 112°; Lsg. in alkoh. NaOH und in konz. H_2SO_4 orangegelb. — In der sd. alkoh. Lsg. des Flavanons bildet sich auf Zusatz von Amylnitrit und HCl das *Isonitrosoderivat* VI., das durch Lösen in verd. NaOH von unverändert gebliebener Verb. V. befreit werden kann.

VI.

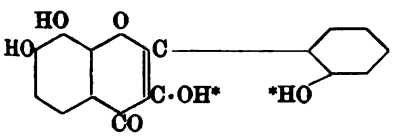


VII.



Dicke, gelbe Tafeln aus Bzl. oder A.; F. 170° unter Zers.; färbt sich mit konz. H_2SO_4 rot und gibt dann eine gelbe Lsg. — Durch Kochen der essigsauren Lsg. mit 10%ig. H_2SO_4 entsteht *3,4,2'-Trimethoxyflavonol* (VII.); Spiefse aus A.; F. 212 bis 214°; unl. in k. verd. NaOH; beim Erwärmen bildet sich ein gelbes Na-Salz; färbt Tonerdebeize schwach gelb an; Lsg. in konz. H_2SO_4 grünlichgelb. — Acetylverb., $C_{18}H_6O_2(OCH_3)_3(O\cdot COCH_3)$. Nadeln aus verd. A.; F. 138—139°. — Durch Kochen mit HJ läfst sich der Äther VII. zum *3,4,2'-Trioxyflavonol* (VIII.) verseifen.

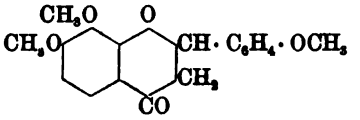
VIII.

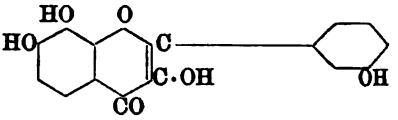


Blafsgelbe Nadeln aus verd. A.; F. 298° unter Zers.; in verd. NaOH mit rotgelber Farbe l. — Da die Verb. drei tinktogene Gruppen, nämlich zwei Hydroxyle in o-Stellung, den Komplex $O:\overset{|}{C}\cdot C(OH)<$ und die durch * kenntlich gemachten HO-Reste in *anchi*-Stellung (S. 230) enthält, so war zu erwarten, dafs sie ein kräftiger Beizenfarbstoff sein würde. In der Tat färbt sie auch Tonerdebeizen intensiv orangegelb und Eisenbeizen braun bis schwarz an; da diese Eigenschaften sich jedoch bei dem im nachstehenden Ref. beschriebenen (vgl. Formel II. desselben) 3,4,3'-Trioxyflavonol wiederfinden, so konnte im vorliegenden Fall ein besonderer Einfluſs der *anchi*-Stellung von Hydroxylen nicht konstatiert werden. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2627—31. 9/7. [24/6.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

St. v. Kostanecki und **O. Schleifenbaum**, *Über das 3,4,3'-Trioxyflavonol*. Die Synthese wurde nach den im voranstehenden Ref. geschilderten Methoden durchgeführt. — Aus dem *Gallacetophenondimethyläther* und *m-Methoxybenzaldehyd* erhielten Vff. das *2'-Oxy-3',4',3-trimethoxychalkon*, $(CH_3O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$; gelbe Nadeln aus A.; F. 127—128°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 dunkelrot, während die Lsg. orangegelb erscheint. — Acetylverb., $C_{20}H_{20}O_6$. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 80—81°. — *3,4,3'-Trimethoxyflavanon* (I.). Nadeln aus A.; F. 79°;

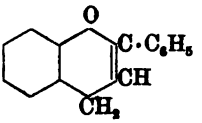
Lsg. in konz. H_2SO_4 gelblich, in alkoh. NaOH orangegelb. — *Isonitrosoderivat*, $(CH_3O)_2C_9H_3O_3(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$. Blafsgelbe, breite Nadeln aus A.; F. 168° unter Zers.; ll. in verd. NaOH mit gelblicher Farbe; färbt Baumwolle auf Kobaltbeize fast genau so wie das Isonitroso-3,4,2′-trimethoxyflavanon (vgl. das voranstehende Ref.), und zwar bräunlichgelb, an. — Die Verseifung der Eg.-Lsg. mit 10%ig. H_2SO_4 ergab *3,4,3′-Trimethoxyflavonol*, $(CH_3O)_2(HO)C_9H_2O_2\cdot C_6H_4\cdot OCH_3$; blafsgelbe, in A. wl. Nadeln; F. 188—189°; färbt Tonerdebeize blafsgelb; Lsg. in konz. H_2SO_4 hellgelb; in k. NaOH unl.; beim Erwärmen bildet sich das gelbe Na-Salz. — Acetylverb., $C_{20}H_{18}O_7$. Nadeln aus verd. A.; F. 165°. — Bei der Verseifung des 3,4,3′-Trimethoxyflavonols durch sd. HJ bildet sich gleichzeitig mit dem *3,4,3′-Trioxyflavonol* (II.) etwas Harz; von diesem läfst sich das Prod. jedoch

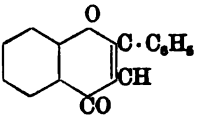
I. 

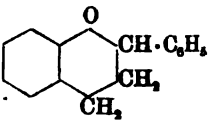
II. 

durch Kochen mit viel W. befreien. Aus dem Filtrat kristallisiert das Flavonolderivat in Nädelchen aus. Blafsgelbe Nadeln aus verd. A., die beim Trocknen Kristallwasser verlieren und dann bei 260° schm.; Lsg. in konz. H_2SO_4 grünlichgelb, in Alkalien bräunlichgelb; färbt Baumwolle auf Tonerde orangegelb, auf Eisenbeize braun bis schwarz. — Acetylverb., $C_{15}H_8O_2(O\cdot COCH_3)_4$. Nadeln aus verd. A.; F. 166—167°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2631—33. 9/7. [24/6.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

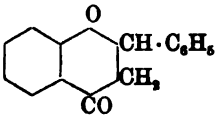
St. v. Kostanecki u. **W. Szabrański**, *Synthese des Flavanons*. Während das vom Flaven (I.) sich ableitende Flavon (II.) bereits auf zwei Wegen (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1757; C. **98**. II. 349; v. KOSTANECKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 330; C. **1900**. I. 552) gewonnen worden ist, war das vom Flavan (III.) derivierende Flavanon (IV.) bisher unbekannt geblieben, weil bei der Kondensation von o-Oxyacetophenon mit Benzaldehyd sich unter allen Bedingungen das isomere 2′-Oxychalkon (V.) bildete. — Erst die Beobachtung von v. KOSTANECKI, LAMPE u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 773; C. **1904**. I. 1155), dafs alle o-Oxychalkone durch verd. SS. in Flavanone umzulagern sind, und

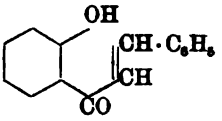
I. 

II. 

III. 

der Umstand, dafs jetzt nach KLAGES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3588; C. **1903**. II. 1365) das *o-Methoxyacetophenon* leicht herstellbar ist, ermöglichten die erste erfolgreiche Synthese des Flavanons. — Das o-Methoxyacetophenon wurde mit HCl bei 120° zum *o-Oxyacetophenon*, $HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$, verseift und dieses dann nach FEUERSTEIN und v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 715; C. **98**. I. 1187) mit Benzaldehyd zum *2′-Oxychalkon* (V.) kondensiert. — Als 2 g des letzteren in

IV. 

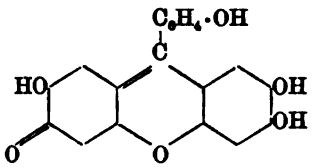
V. 

100 ccm A. mit 10 g konz. HCl und 25 ccm W. 24 Stdn. gekocht und hierauf der A. so weit verdunstet wurde, dafs sich die Lsg. zu trüben begann, fielen beim Er-

kalten ölige, in der Hauptsache aus unverändertem Chalkon bestehende Tropfen aus. Das Filtrat von diesem schied das *Flavanon* (IV.) in gekrümmten Nädelchen ab, die nach dem Umlösen aus verd. A. bei 75—76° schm. Das Keton riecht angenehm, schwach aromatisch; konz. H_2SO_4 l. es mit gelblicher, alkoh. NaOH mit orangegelber Farbe. — Beim Bromieren in CS_2 ging es unter HBr-Entw. in das schwierig zu reinigende *α-Bromflavanon* über, dessen alkoh. Lsg. sich auf Zusatz von konz. KOH rotgelb färbte und beim Verdünnen mit W. das *Flavon* (II.) als bald erstarrendes Öl abschied. Hierdurch ist gleichzeitig eine dritte Synthese dieses wichtigen Stammkörpers zahlreicher, natürlicher Farbstoffe realisiert. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2634—35. 9/7. [24/6.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

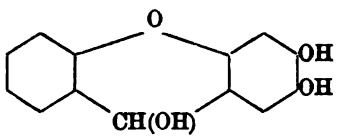
C. Liebermann und **S. Lindenbaum**, *Über die Kondensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden. Zweite Mitteilung.* (Vgl. C. **1904**. I. 1161.) Die Vff. haben die aus *Protocatechualdehyd*, *p-Oxybenzaldehyd* und *Salicylaldehyd* mit *Oxyhydrochinon* entstehenden Penta- und Tetraoxyphenylfluorone dargestellt und auf ihr Färbevermögen gegenüber den gewöhnlichen oxydischen Beizen untersucht. Es zeigte sich, daſs, nachdem bereits in den Trioxyfluoronen dieses Färbevermögen erreicht ist, die im Benzaldehydrest weiter hinzukommenden Hydroxyle einen recht geringen Einfluſs auf den Ton und die Art des Färbens ausüben. Die neu dargestellten Farbstoffe sind daher alle schöne Beizfarbstoffe, die alle die gleiche Farbenskala, die höher hydroxylierten anscheinend nur etwas lebhafter und leichter färben.

I.

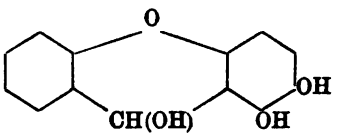


Für die Rk. zwischen Salicylaldehyd und Oxyhydrochinon war es fraglich, ob sie zum *9-Phenyl-2,3,7,2'-tetraoxyfluoron* (Formel I.) oder zum *2,3-* oder *1,2-Dioxyxanthydrol* (Formel II. und III.) führen würde. Der Vers. ergab, daſs die Rk. nach

II.



III.



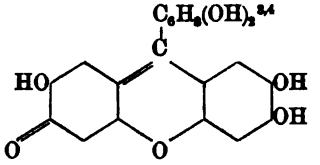
beiden Richtungen verläuft, hauptsächlich aber entsteht das Fluoron (I.). Aus der Mutterlauge desselben lieſs sich ein Dioxyxanthen, $C_6H_4<\begin{matrix}O\\CH_2\end{matrix}>C_6H_3(OH)_2$, gewinnen, welches durch Reduktion eines primär entstehenden Dioxyxanthydrols entstanden zu denken ist. Für die beiden Hydroxylgruppen des Dioxyxanthens bevorzugen die Vff. die Annahme der 2,3-Stellung. Diese Annahme erklärt nämlich besser die Tatsache, daſs Resorcin völlig anders mit Salicylaldehyd reagiert als Oxyhydrochinon; aus Resorcin entsteht weder ein Fluoron, noch ein Oxyxanthen oder Oxyxanthydrol, sondern es bilden sich zwei Verbb. $C_{13}H_7O_2(OH)_3$, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

9-Methyl-2,3-7-trioxyfluoron, $C_{14}H_{10}O_5$. Darst. 4 g Oxyhydrochinon und 2 ccm *Paraldehyd* werden in 40 ccm 90%ig. A. gelöst und 40 ccm 15%ige H_2SO_4 zugefügt. Es scheidet sich im Verlaufe mehrerer Tage das Sulfat des Farbstoffs in orangeroten Nadeln ab; durch Lösen desselben in A. und Fällen mit W. erhält man den Farbstoff in dunkelroten Nadeln. Das *Triacetylderivat*, $C_{14}H_7O_5(C_2H_3O)_3$, kristallisiert aus Eg. in gelben Nadeln vom F. 225—228°; die alkohol. Lsg. zeigt keine Fluoreszenz. — *9-Phenyl-2,3,7,3',4'-pentaoxyfluoron* (Formel IV.). B. aus 10 g Oxyhydro-

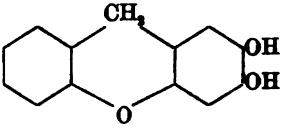
chinon, 5 g Protocatechualdehyd, 100 ccm A., 100 ccm W. und 20 g konz. H_2SO_4. Orangerote Nadeln. F. oberhalb 300°; swl.; die alkoh. Lsg. fluoresziert gelbgrün; die alkalische Lsg. ist rot und fluoresziert schwach rot. Sulfat, $(C_{19}H_{12}O_7)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$, orangeroter bis kantharidenfarbiger Nd. — *Pentaacetylderivat*, $C_{19}H_7O_7(C_2H_3O)_5$. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 227—231°.

9-Phenyl-2,3,7,4'-tetraoxyfluoron, $C_{19}H_{12}O_6$. B. aus *p-Oxybensaldehyd* und *Oxyhydrochinon*. Orangerote Nadeln. — *Tetraacetylderivat*, $C_{19}H_8O_6(C_2H_3O)_4$. Orangegelbe Nadeln aus A. F. 242—243°. — *9-Phenyl-2,3,7,2'-tetraoxyfluoron*, $C_{19}H_{12}O_6$. B. aus *Salicylaldehyd* und *Oxyhydrochinon*. Rotbraune Nadeln, sll. in A. — *Tetraacetylderivat*, $C_{19}H_8O_6(C_2H_3O)_4$. Orangerote Nadeln aus Bzl.-Lg., F. 223—224°. *2,3-Dioxyxanthen*, $C_{13}H_{10}O_2$ (s. Formel V.). B. Nebenprod. der Rk. zwischen

IV.



V.



Salicylaldehyd und Oxyhydrochinon. Schwach rosa gefärbte Blättchen aus W., F. 173—175°; ll. in A., Ä., Eg., Aceton, h. W., weniger l. in Bzl., Chlf., wl. in Lg. und k. W. Die Lsgg. fluoreszieren nicht. In Alkali mit gelber Farbe l. — *2,3-Diacetoxyxanthen*, $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$. Farblose Nadeln, die bei 100° sintern und bei 110° schmelzen. Liefert durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. *2,3-Diacetoxyxanthon*, $C_{13}H_6O_4(C_2H_3O)_2$, seideglänzende Nadeln, F. 186°. Das aus dieser Diacetverb. durch Verseifung entstehende *2,3-Dioxyxanthon*, $C_{13}H_8O_4$, kristallisiert aus A. in langen gelben Nadeln; F. 294°. Ll. in A., Eg., Bzl., Aceton, wl. in Ä. Lg., Chlf., unl. in W. Die Lsgg. sind fast farblos, und die Verb. färbt auch Beizen nur sehr wenig an. In Alkali löst sich das Dioxyxanthon mit gelber Farbe. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt Fluoreszenz.

Werden 15 g *Salicylaldehyd* u. 13,5 g *Resorcin* in einem Gemisch von 60 ccm A., 60 ccm W. u. 12 g konz. H_2SO_4 gelöst und die Lsg. auf dem Wasserbade erwärmt, so erfolgt eine Ausscheidung farbloser Nadeln. Werden diese mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, so erhält man ein Gemisch zweier Acetylverbb., welche durch Auskochen mit A. getrennt werden können. Die in A. unl. *Verb.* kristallisiert aus Eg. in Blättchen, die bei 300° noch nicht schm., in fast allen Mitteln unl. sind und die Zus. $C_{13}H_7O_3(C_2H_3O)_3$ zeigen. Die in A. l. *Verb.* hat die gleiche Zus. $C_{13}H_7O_3(C_2H_3O)_3$, sie kristallisiert aus A. in Nadeln vom F. 270—275°, die in A., Ä., Bzl. ll. sind. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2728—37. 9/7. [27/6.] Berlin. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Edward Bartow und **Elmer V. Mc Collum**, *Synthesen von Chinolinderivaten*. Bei der SKRAUPschen Methode zur Synthese von Chinolinderivaten wurden ursprünglich (Wien. Akad. Ber. **2**. 593.' 1089) ein aromat. Amin mit Glycerin, einer aromat. Nitroverb. (Nitrobzl.) und H_2SO_4 erhitzt. Diese Methode ist von DOEBNER und MILLER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2812) durch Substitution von Glykol für Glycerin auf die Darst. von Chinaldin ausgedehnt worden. SKRAUP zeigte später (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2465), daſs bei Anwendung von Aldehyden kein Oxydationsmittel erforderlich ist, und die Synthese durch Erhitzen des aromat. Amins mit Aldehyd und konz. HCl auf dem Wasserbade durchgeführt werden kann, und KNÜPPEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 704) hat angegeben, daſs die Synthese mit Glycerin glatter verläuft, wenn As_2O_5 als Oxydationsmittel angewendet wird. Vff. haben einige neue Chinolinderivate dargestellt, 1. aus Glycerin, aromatischen Aminen

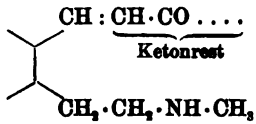
und As_2O_5 und 2. aus Aldehyd nach SKRAUPS Angaben. Ein Chinaldinderivat, *8-Chlor-2-methylchinolin*, wurde dargestellt aus dem aromatischen Amin, Glykol u. As_2O_5 als Oxydationsmittel.

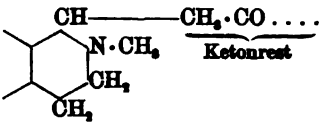
p-Toluchinolin (*6-Methylchinolin*), $C_9H_6N \cdot CH_3$. B. 50 g p-Toluidin, 140 g Glycerin, 130 g konz. H_2SO_4 und 66,5 g As_2O_5 werden 4 Stdn. lang auf dem Sandbade erhitzt, das überschüssige Amin durch $NaNO_2$ zers. u. mit Wasserdampf destilliert. Kp. 258°. (Vgl. SKRAUP, Jahresber. **1881**. 911.) — *o-Nitro-p-toluchinolin* (*8-Nitro-6-methylchinolin*), $C_9H_5N \cdot CH_3 \cdot NO_2$. B. Aus m-Nitro-p-toluidin analog wie beim p-Toluchinolin. Hellgelbe Nadeln, F. 122° (vergl. NÖLTING und TROUTMAN Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 3669). — *o-Nitro-p-methylchinaldin* (8-Nitro-2,6-dimethylchinolin), $C_9H_4N \cdot (CH_3)_2NO_2$. B. 18 g m-Nitro-p-toluidin, 32 g Aldehyd und 7 g konz. HCl werden 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Orangefarbige Nadeln (aus A.), F. 114°, unl. in W., l. in h. A. Das *Hydrochlorid* entsteht bei Einw. von trocknem HCl auf die äth. Lsg. Graues Pulver. — *p-Chlorchinaldin* (*6-Chlor-2-methylchinolin*), $C_9H_5N \cdot CH_3 \cdot Cl$. B. 15 g p-Chloranilin, 24 g Aldehyd und 10 g konz. HCl werden 4 Stdn. lang auf dem Wasserbade erwärmt. Weifse, an der Luft gelb werdende Schuppen, F. 91°. *Hydrochlorid*, weifses Pulver mit nicht bestimmtem F. — *m-* [*oder α-*] *Chlorchinaldin* (*5-* [*oder 7-*] *Chlor-2-methylchinolin*), $C_9H_5N \cdot CH_3 \cdot Cl$, wird aus m-Chloranilin analog wie bei der p-Verb. erhalten. F. 78°. Welche der beiden möglichen Isomeren vorliegt, ist nicht bekannt. — *o-Chlorchinaldin* (*8-Chlor-2-methylchinolin*), $C_9H_5N \cdot CH_3 \cdot Cl$. B. Analog, wie bei der p-Verb. oder durch vierstündiges Erhitzen von 10 g o-Chloranilin, 9 g Glykol, 25 g As_2O_5 und 25 g konz. H_2SO_4 auf dem Sandbade (zum gelinden Sieden). Weifse, an der Luft gelb werdende Kristalle, F. 64°. — *p-Bromchinaldin* (*6-Brom-2-methylchinolin*), $C_9H_5N \cdot CH_3 \cdot Br$. B. Analog, wie bei der entsprechenden Cl-Verb. Weifse, an der Luft schnell dunkel werdende Kristalle, die sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig sind. F. 96 bis 97°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 700—5. Juni. [28/3.] Lawrence. Univ. of Kansas.) ALEXANDER.

P. Carré, *Über die Glycerophosphate des Chinins.* Das basische Chininglycerophosphat, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(OC_{20}H_{24}O_2N_2)_2$, erhält man durch Vermischen der alkob. Lsgg. von reiner Glycerophosphorsäure (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 47; C. **1904**. I. 431) und Chinin im Verhältnis von 1 Mol. S. und 2 Mol. Base, Ausfällen des gebildeten Salzes durch Ä. und Umkristallisieren desselben aus A. Je nachdem ob man absol. oder 80%ig. A. anwendet, erhält man das Salz wasserfrei oder + $4H_2O$; im ersteren Fall mufs man, um eine Esterifizierung der S. zu vermeiden, diese in die Chininlsg. eintragen. Feine Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden, F. wasserfrei 148,5°, wasserhaltig bei 147° beginnend, l. in A., unl. in Ä., in wasserfreiem Zustande l., in wasserhaltigem unl. in Aceton; 100 Teile W. von 15° lösen 0,116 Teile Salz. — Das neutrale Chininglycerophosphat, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(OH)_2(C_{20}H_{24}O_2N_2)$, entsteht auf analoge Weise aus gleichen Mol. S. und Base, entweder wasserfrei oder + $2H_2O$. Weifse Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden, F. 151—152°, unl. in Ä., in wasserfreiem Zustande l., in wasserhaltigem unl. in Aceton, in A. und W. leichter l., als das basische Salz; 100 Teile W. von 15° lösen 0,2465 Teile Salz. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 803—5. 5/7.) DÜSTERBEHN.

C. Liebermann u. A. Glawe, *Über die Kondensation des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 211; C. **1904**. I. 590; vgl. auch das folgende Ref.) Die Verss. haben ergeben, dafs *Cotarnin* und *Hydrastinin* nicht nur mit Methylketonen, sondern auch mit zahlreichen Methylenderivaten (Phenylessigester, Malonester, Acetylaceton etc.), ferner mit Cumaron, Resorcin, Hydrochinon und anderen Phenolen bei Ggw. von Soda oder besser

Piperidin Kondensationsprodd. liefern. Dagegen mißlangen alle Verss., durch Anwendung von Mekonin eine Synthese des Narkotins oder Hydrastins zu erreichen. — Die neuen Verbb. sind von sehr ungleicher Beständigkeit; eine Entscheidung darüber herbeizuführen, auf welche der beiden Typen I. und II. sie zu beziehen sind, gelang nicht. Verss., durch Alkylieren oder Acylieren eine Imidgruppe nach-





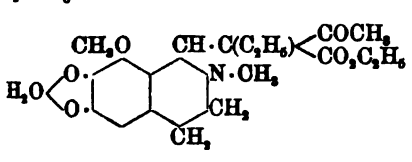
zuweisen, verliefen nicht immer eindeutig; am wahrscheinlichsten ist es, daß Cotarnin und Hydrastinin je nach der Substanz, mit welcher sie sich unter Wasseraustritt kondensieren, bald nach der einen, bald nach der anderen ihrer beiden tautomeren Formeln reagieren. Für die Derivate der Methylenverbb. dürfte Formel I. vorzuziehen sein.

Behufs Gewinnung des *Anhydrocotarninphenylessigesters*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H(O_2CH_2)(OCH_3) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, wurden 3 g Cotarnin und 2 g Phenylessigester in 18 ccm A. mit 6 ccm gesättigter Sodalsg. 24 Stdn. stehen gelassen; dann wurde der ausgeschiedene Kristallbrei in wenig HCl aufgenommen, die Lsg. mittels Ä. von Phenylessigester befreit und mit Soda gefällt. Prismen aus A.; F. 91—92°. — Pt-Salz, $(C_{22}H_{25}O_5N)_2H_2PtCl_6$. Gelbe, amorphe Flocken. — Nitrat, $C_{22}H_{25}O_5N \cdot HNO_3$. Wl. Nadeln. — Durch w. HCl wird die Verb. unter Abspaltung von Phenylessigester zers. — *Anhydrohydrastininphenylessigester*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O_2CH_2) \cdot CH : C(C_6H_5)CO_2C_2H_5$, analog bereitet, schm. bei 85—86°. — *Anhydrocotarninmalonester*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H(O_2CH_2)(OCH_3) \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, ist äußerst leicht spaltbar und wird deshalb am besten wie folgt gewonnen: Man l. unter ganz schwachem Erwärmen 5 g Cotarnin und 3,8 g Malonester in 5 ccm A., fügt 10 Tropfen Piperidin hinzu, saugt nach 24stünd. Stehen den ausgeschiedenen Kristallbrei ab, wäscht mit wenig A. und dann mit W. Ausbeute 6 g. Die k. alkoh. Lsg. liefert auf Zusatz von W. die neue Verb. als bei 73° schm., in organischen Solvenzien ll. Kristallpulver, das sich mit h. Lösungsmitteln, sowie beim Stehen mit verd. HCl in die Komponenten spaltet; beim Zufügen von H_2PtCl_6-Lsg. zur Aufschlämmung der Substanz in W. + der berechneten Menge *n*-HCl scheidet sich dementsprechend bereits Cotarninplatinchlorid aus, während aus der mittels H_2S vom Pt befreiten Lsg. Malonester und Malonsäure isoliert werden können. — *Anhydromethylcotarninmalonesterjodmethylat*, $J \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H(O_2CH_2) \cdot (OCH_3) \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$, bildet sich bei der Einw. von CH_3J auf die soeben beschriebene Verb. bei Zimmertemperatur neben in W. ll. Cotarninjodhydrat. Nadeln aus W.; F. 201°. — *Anhydrohydrastininmalonester*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O_2CH_2) \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$. ist in A. noch leichter l. als das Cotarninderivat. Sll. Kristallpulver aus A. + W.; F. 55—57°; ergibt mit H_2PtCl_6 ebenfalls das Hydrastinindoppelsalz. — *Anhydrocotarnincumaron*, $C_{12}H_{14}NO_3 \cdot C_8H_6O$, fällt aus einer mit 3 ccm Sodalsg. versetzten Lsg. von 6 g Cotarnin und 3 g Cumaron in 18 ccm A. innerhalb 24 Stdn. als gelber amorpher Nd. aus. Gelbliche, bei 66—71° schm. M. aus Ä. + Lg. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{19}O_4N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Eigelbe Flocken. — *Anhydrohydrastinincumaron*, $C_{11}H_{12}O_2N \cdot C_8H_6O$. Gelblich, amorph; F. 68—70°; Lsg. in kons. H_2SO_4 violett. — *Anhydrocotarninresorcin*, $C_{12}H_{14}O_3N \cdot C_6H_3(OH)_2$, kristallisiert aus, wenn man die Lsgg. von 6 g Cotarnin u. 3 g Resorcin in je 15 ccm A. vermischt und einige Minuten auf 60° erwärmt, bildet sich aber auch in wss.-alkoh. Lsg. bei Ggw. von (12%ig.) H_2SO_4. F. 220° unter Zers.; wl. in W.; ll. in Eg.; zll. in A.; swl. in Ä., Lg., Bzl., Chlf.; wird aus der Lsg. in verd. SS. durch Soda gefällt; der

Nd. ist in überschüssigem KOH l.; sd. HCl spaltet nur langsam und unvollständig. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{19}O_5N \cdot HCl$. Wl. Kristalle aus W. + konz. HCl; F. 242°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2738—44. 9/7. [27/6.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

F. Kropf, *Über Kondensationen des Cotarnins.* Zur weiteren experimentellen Prüfung der im voranstehenden Ref. skizzierten Vermutungen über die Konstitution der Cotarnin- und Hydrastininkondensationsprodd. hat Vf. zunächst einige weitere Umsetzungen mit Ketonen ausgeführt. Ferner gelang es ihm, einige Acylderivate des bereits bekannten Anhydrocotarninacetophenons und -acetons darzustellen; das Benzoylprodukt der letzteren Substanz war identisch mit der durch Kondensation von Benzoylcotarnin mit Aceton erhältlichen Verb. Für diese Körper ist mithin der Ggw. einer NH-Gruppe (vgl. Formel I. des voranstehenden Ref.) erwiesen. — Bei der Einw. von Jodmethyl trat bei einigen Kondensationsprodd. vor der Addition eine Methylierung ein; dies spricht ebenfalls zu Gunsten der Formel I. Aus Anhydrocotarninacetophenon wurden mit CH_3J zwei Verbb. erhalten; in der Kälte entstand, neben Anhydrocotarninacetophenonjodhydrat, das Anhydromethylcotarninacetophenonjodmethylat, das ebenfalls von Formel I. abzuleiten ist; in der Wärme bildete sich das Jodhydrat des Anhydromethylcotarninacetophenons. — Andererseits erhielt Vf. aus Äthyl- u. Benzylacetessigester mit Cotarnin Derivate, die sich nur nach Formel II. bilden können.

Das *Anhydracotarninacetylaceton*, $CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H(O_2CH_2)(OCH_3) \cdot CH : C(COCH_3)_2$, wurde durch 15 Min. langes Erwärmen einer mit einigen Tropfen gesättigter Sodalsg. vermischten alkoh. Lsg. molekularer Mengen Cotarnin u. Acetylaceton gewonnen; das vorsichtig mit W. ausgefällte Prod. wurde in verd. HCl aufgenommen, mit Soda wieder abgeschieden und dann aus A. + W. umkristallisiert. Säulchen; F. 98—99°. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{21}O_5N \cdot HCl$. Nadeln aus A. + Ä.; sehr hygroskopisch. — Pt-Salz, $(C_{17}H_{21}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, in w. W. zll. Nadeln. — *Anhydrocotarninacetonylaceton*, $C_{16}H_{23}O_5N$, wurde durch ½ stünd. Erwärmen einer alkoh. Lsg. der Komponenten mit Soda dargestellt. Kristallpulver aus verdunstendem Ä.; F. 147—148°; ll. in A., Ä.; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{23}O_5N \cdot HCl$. Zerfließliche Nadeln aus A. + Ä. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{23}O_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Hellgelbe Flocken. — *Anhydrocotarninacetessigester*, $C_{18}H_{23}O_6N$, schied sich in Kristallen ab, als eine mit 1 ccm Soda versetzte Lsg. von 5 g Cotarnin u. 3 g Acetessigester in 5 g A. 2 Tage stehen blieb. Nadeln aus A. + W.; F. 59—60°; ll. in A., Ä.; unl. in W. — Chlorhydrat, $C_{18}H_{23}O_6N \cdot HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln aus A. + Ä. — Pt-Salz, $(C_{18}H_{23}O_6N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Flocken aus W. — *Anhydrocotarninbenzoylessigester*, $C_{23}H_{25}O_6N$, bildet sich analog innerhalb 6 Stdn. Nadeln aus A. + W.; F. 100—102°. — Pt-Salz, $(C_{23}H_{25}O_6N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, bei 116—117° schm. Flocken aus HCl. — *Anhydrocotarnincyanessigester*, $C_{17}H_{20}O_5N_2$. Gelblichweiße Nadeln aus A. + W.; F. 95—96° unter Zers.; wird von HCl zersetzt; H_2PtCl_6 fällt deshalb das Pt-Salz des Cotarnins. — Den *Anhydrocotarninäthylacetessigester* nebenstehender Formel gewinnt man als Öl, wenn man molekulare Mengen Cotarnin u. Äthylacetessigester mit etwas A. und Soda 24 Stdn. stehen läßt. — Chlorhydrat, $C_{20}H_{27}O_6N \cdot HCl$. Nadeln aus A. + Ä. — Pt-Salz, $(C_{20}H_{27}O_6N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Gelbe Flocken. — Der *Anhydrocotarninbenzylacetessigester*, $C_{25}H_{29}O_6N$, ist ebenfalls ölig; doch konnten das Chlorhydrat und Pt-Salz analysiert werden. — Läßt man Jodmethyl auf eine gekühlte methylalkoh. Lsg. von *Anhydrocotarninacetophenon* reagieren, verjagt nach einiger Zeit den Alkohol und das Alkyljodid



durch Verdunstenlassen an der Luft und extrahiert das gleichzeitig entstandene Jodhydrat der unveränderten Base mit wenig k. W. oder A., so erhält man das schwerer l. *Jodmethylat*, $C_{22}H_{26}O_4NJ$, der methylierten Verb. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 225—226°; die k. wss. Lsg. wird von Alkalien nicht gefällt. — Läfst man CH_3J auf unverd. Anhydrocotarninacetophenon reagieren, so tritt starke Erwärmung ein, und das Gemisch erstarrt zu *Anhydromethylcotarninacetophenonjodhydrat*, $C_{21}H_{23}O_4N \cdot HJ$. In W. und A. zll. Nadeln; F. 171°. — Die durch Alkalien fällbare freie Base kristallisiert aus A. + W. in Blättchen; F. 78°; Lsg. in kons. H_2SO_4 rot. — *Acetylanhydrocotarninacetophenon*, $C_{19}H_{17}O_4N(COCH_3) \cdot CH_3$, wurde durch 2stünd. Erwärmen der Base mit Acetanhydrid dargestellt; gelbliche Nadeln aus A. + W.; F. 139—140°; Lsg. in konz. H_2SO_4 blutrot. — *Benzoylanhydrocotarninaceton*, $C_{14}H_{15}O_4N(COC_6H_5) \cdot CH_3$, liefs sich aus der Base durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN bereiten, entstand aber auch, als eine Acetonlsg. des Benzoylcotarnins mit einigen Tropfen alkoh. Kalis kurze Zeit erwärmt wurde und dann 12 Stdn. stehen blieb. Gelbliche Nadeln aus A.; F. 124°; ll. in A.; unl. in W., verd. SS. — *Benzoylanhydrocotarninacetophenon*, $C_{19}H_{17}O_4N(COC_6H_5) \cdot CH_3$, wurde durch Benzoylieren der freien Base bereitet. Kristalle aus A.; F. 107—108°; ll. in A.; unl. in W., verd. SS.; Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2744—50. 9/7. [27/6.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

Cyril Bergtheil, *Die Gärung der Indigopflanze.* (J. Chem. Soc. London **85**. 870—92. 30/6. — C. **1904**. II. 345.) HENLE.

R. Kayser, *Ist im Pfeffer ein flüchtiges Alkaloid vorhanden?* JOHNSTONE (Chem. News **58**. 235) will im Pfeffer ein flüchtiges Alkaloid nachgewiesen haben, dessen Menge, als Piperidin berechnet, 0,39—0,77%, im Durchschnitt 0,56% betragen soll. Vf. hat diese Behauptung an einer Reihe frisch gemahlener Pfeffersorten nachgeprüft, jedoch niemals ein alkal. Destillat erhalten. Macht man den Inhalt des Destillationskolbens durch MgO alkal., so reagiert das Destillat alkal., aber lediglich infolge Übergehens von NH_3. Vf. kann sich die gegenteiligen Beobachtungen von JOHNSTONE nicht erklären. Es wäre möglich, dafs das von JOHNSTONE vorgefundene, mit Piperidin identifizierte Alkaloid nur in gewissen Jahrgängen des Pfeffers auftritt. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 137—38. 30/4. [24/4.] Nürnberg.) WOY.

E. Winterstein und **P. Huber**, *Zur Kenntnis der Bestandteile des Spargels.* Von den Vff. untersuchte frische Spargel hatten 6,20% Trockensubstanz. Der Saft enthielt 0,1695% Gesamt-N, 0,0174% N im koagulierbaren Eiweifs, 0,0247% Gesamteiweifs-N, 0,0223% Basen-N, 0,0092% NH_3-N, 0,0102% Asparagin-N, 0,874% Kohlehydrate als Glucose berechnet, 2,878% organische Substanz, 0,0416% Asche. Die Trockensubstanz enthielt 3,84% Gesamt-N, 16,41% Rohfaser, 4,06% Fett, 6,99% Pentosane, 9,16% Asche. Unter den in W. l. Eiweifszersetzungsprodd. wurde Asparagin und Tyrosin abgeschieden, neben denen jedoch auch noch andere Aminoverbb. vorhanden sind. Der Spargel enthält eine anscheinend sehr labile, schwefelhaltige Substanz, die beim Fällen des Saftes mit Bleiessig zum gröfsten Teil in die Fällung übergeht u. das Methylmerkaptan im Harn liefert, das dessen eigenartigen Geruch nach Spargelgenufs verursacht. Cystin und Thiomilchsäure konnten nicht aufgefunden werden. Möglicherweise liegt ein schwefelreiches Pepton vor.

(Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 721—30. 15/6. Zürich. Agrik. chem. Lab. des Polytechnikums.) Woy.

Berthold Heinze, *Über die Bildung und Wiederverarbeitung von Glykogen durch niedere pflanzliche Organismen.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darstellung dieser Frage nach der einschlägigen Literatur unter Verwertung eigener Beobachtungen und Unterss. Die Einleitung behandelt das allgemeine V. des Glykogens im Tier- und Pflanzenreiche, die Gewinnung des Glykogens, seine Eigenschaften, sein Verhalten und seine etwaige chem. Konstitution. Der 2. Teil befafst sich mit der B. des Glykogens durch verschiedene Organismen pflanzlicher Natur, sowie mit den glykogenbildenden Stoffen etc., dem mikrochem. Nachweis, der Gewinnung u. quantitativen Best. Das Gelingen der Glykogenrk. scheint (wenigstens bei Hefen) in erster Linie von einer etwas stärkeren Konzentration desselben, bezw. davon abzuhängen, dafs durch die Jodlsg. die Zelle getötet wird. Mit einer Jodlsg. von 100 ccm W., 10 g KJ und 5 g J erhielt Vf. immer eine scharfe Rk. Es werden ferner die Arbeiten angeführt, die sich mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des pflanzlichen Glykogens und mit seiner Wiederverarbeitung durch niedere Organismen befassen. Vf. zeigt, dafs Aspergillus niger und andere Mikroorganismen Glykogen verbrauchen, und dafs dabei neben anderen Spaltungsprodd. Zucker u. SS. gebildet werden. In den angewandten glykogenhaltigen Nährfll. war Oxalsäure nicht entstanden. Bei Mucorkulturen war Zucker nicht nachgewiesen worden; starke Zuckerbildung fand u. a. durch Azotobakterorganismen und Weinhefen statt.

Es wird weiter die Bedeutung des Glykogens als Stoffwechselprod. niederer Organismen erörtert, das V. desselben im Eiter, die Bedeutung für die Gärungsgewerbe, für die sog. Selbstgärung der Hefe, sowie für die Abstiche der Gärprodd. und schliefslich für die durch Organismen (Azotobakter, Leguminosenbakterien) ausgelösten Prozesse zur Assimilierung des freien ungebundenen N der Luft. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 43—78. 277—91. 355—71. Mai-Juli [Febr.] Halle a/S.) Proskauer.

Franz Müller und **A. Ott**, *Wiederbelebung der Gehirncentren.* Die Sistierung der Blutzufuhr zum Gehirn von Kaninchen führt in der grauen Substanz der Rinde sehr schnell zur B. von gegen Lakmus sauer reagierenden Stoffen. Eine Wiederbelebung der Rindenfunktion durch dem Serum ähnlich zusammengesetzte und erwärmte Lsgg. konnte nach Absperrung der Blutzufuhr nicht erzielt werden, selbst wenn Sauerstoffmangel oder Anhäufung von Zersetzungsstoffen sorgfältigst vermieden war. (Pflügers Arch. **103**. 493—502. 9/7. Berlin. Tierphysiol. Inst. der Kgl. landwirtsch. Hochschule.) Krüger.

Lucian A. E. De Zilwa, *Zusammensetzung von Pankreassaft.* Pankreassaft von Hunden, welcher nach Injektion von Sekretin oder Pilocarpin in die Ven. jugul. gewonnen ist, zeigt folgende Zus.: 100 ccm Sekretinsaft enthalten 1,6 g Trockenrückstand, 0,5 g Gesamteiweifs, 0,92—1,0 g Asche, 0,2808—0,2966 g Chloride; 100 ccm Pilocarpinsaft enthalten 6,38—6,40 g Trockenrückstand, 4,8 g Gesamteiweifs, 1,3 g Asche, 0,2695 g Chloride und 0,735 g Gesamt-N. Die alkal. Rk. entspricht beim Sekretinsafte 0,2921 g Na auf 100 ccm, beim Pilocarpinsafte nur 0,1166 g Na. Sie nimmt mit fortschreitender Sekretion ab, kann aber durch Injektion von Na_2CO_3 in das Blut erhalten oder sogar vermehrt werden. Auch der Gehalt an festen Stoffen wird bei längerer Sekretionsdauer vermindert. Auffallend ist, dafs der Gehalt an Trockenrückstand beim Pilocarpinsafte etwa 4-mal so grofs ist als beim Sekretinsafte, und dafs der Unterschied allein auf Rechnung des Eiweifses zu setzen ist. Von den Eiweifskörpern des Pilocarpinsaftes koagulieren $^2/_3$ bis 55°, die Haupt-

menge des Restes bis 75°. Die Gefrierpunkte des Pankreassaftes und des Serums sind gleich. (Journ. of Physiology **31**. 230—34. 30/6. London. Physiol. Lab. of the Univ. College.) KRÜGER.

Jane E. Lane-Claypon und **S. B. Schryver**, *Autolytische Zersetzung von Organen.* Zur Best. der autolytischen Zers. wurden entblutete Katzenorgane (Leber, Niere, Schleimhaut des Dünndarmes) mit physiologischer NaCl-Lsg. auf 40° erwärmt und der Grad der Zers. an der Vermehrung der N-haltigen Extraktivstoffe gemessen. Bei der Leber werden innerhalb 24 Stdn. bis 50%, bei der Niere bis 25% der koagulablen Eiweifskörper in Extraktivstoffe gespalten. Die Autolyse der Leber und Niere zeigt in den ersten Stunden ein latentes Stadium, dann folgt eine Periode sehr starker Zers., welche durch eine Periode langsamerer Zers. abgelöst wird. Für den Grad der Autolyse ist es gleichgültig, ob die Organe in physiologischer NaCl-Lsg. oder in W. aufbewahrt werden, ob nur eine Entblutung derselben oder völlige Durchspülung mit NaCl-Lsg. vorhergegangen ist. Ammoniumoxalat wirkt nicht hemmend. Dagegen ist der Ernährungszustand der Organe von wesentlichem Einflusse, insofern bei der Autolyse der Organe schlecht genährter Tiere das latente Stadium kürzer ist, und das 2. Stadium einen erheblich höheren Wert erreicht als bei gut genährten Tieren: Erscheinungen, wie sie auch bei der Wirkung von Trypsin auf Katzenleber eintreten, wo also das Trypsin die autolytisch wirkenden Fermente unterstützt. Hiernach ist anzunehmen, dafs die Organe hungernder Tiere fermentreicher sind als die der im guten Ernährungszustande befindlichen Tiere. (Journ. of Physiology **31**. 169—87. 30/6. London. Physiol. Departm. of the Univ. College.) KRÜGER.

An. Medwedew, *Die oxydativen Leistungen der tierischen Gewebe.* Im Gegensatze zu JACOBY hält Vf. das oxydierende Ferment der Leber für einen Eiweifskörper, da es wie diese durch Trypsin zerstört wird. Die früheren Resultate (PFLÜGERs Arch. **81**. 540; C. **1900**. II. 771) über den verschiedenen Verlauf der Oxydation von Salicylaldehyd durch Leberferment bei saurer und alkal. Rk. werden ergänzt durch die Angabe, dafs das Volumen des Reaktionsgemisches im alkal. Medium keinen Einfluſs auf die Menge des Oxydationsprod. ausübt. — Der Verlauf der Rkk. wird durch Gleichungen ausgedrückt. (PFLÜGERs Arch. **103**. 403—28. 6/7. Odessa. Lab. f. mediz. Chem. der K. Univ.) KRÜGER.

Jacques Loeb, *Natur der Lösungen, in welchen sich die Seeigeleier zu entwickeln vermögen.* (Vgl. PFLÜGERs Arch. **101**. 340; C. **1904**. I. 960). Die Entw. der Eier von Strongylocentroten vollzieht sich nur in Lsgg., welche in erster Linie NaCl, $CaCl_2$ und KCl enthalten; ferner sind $MgCl_2$ und $MgSO_4$ erforderlich, aber nicht mit dem gleichen Grad der Notwendigkeit wie die 3 ersten Chloride. Endlich ist eine Substanz nötig, welche SS. zu neutralisieren vermag, ohne die Lsg. selbst alkal. zu machen; hierzu eignet sich am besten $NaHCO_3$, weniger Na_2HPO_4. (PFLÜGERs Arch. **103**. 503—9. 9/7. Berkeley, Cal. R. SPRECKELS Physiol. Lab. of the Univ. of California.) KRÜGER.

Ing. Oldrich Štěpánek, *Aerobe und anaerobe Atmung der Eier.* Bezüglich der Anordnung der Apparate vgl. PFLÜGERs Arch. **101**. 311; C. **1904**. I. 961. Bei der aeroben Atmung von Hühnereiern entwickeln 100 g Trockensubstanz — die Eier enthalten 33,7% ihres Gewichts an Trockensubstanz — pro Stunde 1,9—2,9 mg CO_2. Bei der anaeroben Atmung von der Schale entledigten Eiern in auf 38—40° erwärmter Glucoselsg., durch welche ein andauernder H_2-Strom geleitet wird, entstehen durch in den Eiern enthaltene Enzyme CO_2, A. und Milchsäure; die Summe

dieser drei Körper entspricht dem Verluste an Glucose. Auf 100 g Trockensubstanz der Eier werden innerhalb 24—96 Stunden gebildet 0,5030—0,7240 g CO_2, 0,5515—0,7535 g A. u. 0,1318—0,3038 g Milchsäure. Das Verhältnis von CO_2 : A. schwankte in den einzelnen Verss. von 100 : 97,9—100 : 116,2. Atmen die Eier aerob in der Glucoselsg., so entstehen CO_2 und Milchsäure, aber kein A. Die aerobe und anaerobe Atmung vollzog sich in allen Fällen unter völligem Ausschluſs von Bakterien. (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 188—205. 2/7. [8/6.] Prag. Chem.-physiol. Versuchsstat. d. k. k. böhm. techn. Hochschule.) KRÜGER.

O. Weiss u. **J. Harris**, *Zerstörung des Adrenalins im lebenden Tiere.* Die kurze Dauer der blutdrucksteigernden Wirkung des Adrenalins ist auf schnelle Ermüdung oder Gewöhnung der Muskeln an den Körper, nicht auf das schnelle Verschwinden desselben aus der Blutbahn zurückzuführen. Denn auch nach dem Abfall des Blutdruckes auf die normale Höhe befinden sich im Blute (von Katzen) noch so groſse Mengen von Adrenalin, daſs durch Transfusion des Blutes bei einem zweiten Tiere beträchtliche Blutdrucksteigerungen erzeugt werden können. (PFLÜGERs Arch. **103**. 510—14. 9/7. Königsberg i. Pr. Physiol. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

Arthur R. Cushny, *Sekretion von Säure durch die Niere.* Die Diurese, welche bei Hunden durch Injektion von Neutralsalzen, wie NaCl, NaBr, Na_2SO_4, Na-Malat und Na-Tartrat, oder von Zucker in die Ven. jugul. hervorgerufen wird, erzeugt einen Harn, dessen saure Rk. verglichen mit normalem Harne bedeutend geringer ist. Die Rk. wurde unter Anwendung von Phenolphtaleïn und Lakmus durch Titration mit $^1/_{10}$-n. KOH, resp. $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 bestimmt. Der Harn ist in solchen Fällen fast neutral gegen Phenolphtaleïn und schwach alkalisch gegen Lakmus, hat also die Rk. von Blut. Injiziert man aber Na_2HPO_4 für sich oder zusammen mit NaCl oder Zucker, so steigt die Aciditāt des Harnes beträchtlich, trotzdem Na_2HPO_4 alkal. Rk. zeigt. Das Zustandekommen eines sauren Harnes hängt von zwei Momenten ab: 1. von der Anwesenheit leicht hydrolytisch zersetzbarer Salze in der Glomerulusfl., deren Kationen leichter die Epithelien der Harnkanälchen durchwandern, als die Anionen, und 2. von der hinreichenden Absorption in den Nierenkanälchen. Von den geprüften Salzen, Phosphaten, Carbonaten und Boraten, genügen nur die Phosphate den genannten Bedingungen. (Journ. of Physiology **31**. 188—203. 30/6. Michigan U. S. A. Pharmac. Lab. of the Univ.) KRÜGER.

H. Lichtenfelt, *Chemische Zusammensetzung einiger Fischarten, warum und wie sie periodisch wechselt.* Die Unterss. über das Gesamtgewicht von Fischen, die Gewichtsverhältnisse der einzelnen Organe und die chemische Zus. der Muskeln, deren Ergebnisse in zahlreichen Tabellen mitgeteilt sind, ergaben folgendes: Die Zus. der Muskulatur der Fische ist einmal eine periodisch wechselnde. Sie hängt ab von dem Alter des Tieres, von der Ernährung und der Laichzeit. Hunger beeinfluſst die Zus. so, daſs der Muskel prozentig reicher an W. und ärmer an Trockensubstanz wird. Je reicher der Muskel an Fett war, um so mehr verliert er daran im Vergleich zu dem Muskel fettärmerer Fische. Beim Hunger nimmt auch die Menge der Eiweiſskörper ab: die unl. Eiweiſssubstanzen vermindern sich, die l. können vermehrt oder gleichfalls vermindert sein. Die Arbeitsleistung in Verb. mit Hunger scheint besonders geeignet, die Vermehrung l. Eiweiſse im Muskel der Fische zu fördern. (PFLÜGERs Arch. **103**. 353—402. 6/7. Neapel. Stazione Zool.) KRÜGER.

E. S. London, *Physiologische Wirkungen der Emanation des Radiums.* Saugende Mäuse, welche mehrere Stunden der Emanation von Radiumbromid ausgesetzt werden, gehen nach mehreren Tagen an Lungenhyperämie ein. Durch Emanation

radioaktiv gewordene Watte erzeugt auf menschlicher Haut heftige, lang andauernde Entzündungen. Kulturen von Typhus, Anthrax etc. entwickeln sich unter Radiumbestrahlung nicht. (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 185—88. 2/7. [1/6.] St. Petersburg. Abteil. f. allgem. Path. d. kais. Inst. f. experim. Med.) KRÜGER.

Ludwig Braun, *Wirkung der Kalisalze auf das Herz und die Gefäfse von Säugetieren.* Die K-Salze beeinflussen nach intravenöser Applikation bei Hunden, Katzen und Kaninchen das Herz und den Kreislauf durch direkte Herzwirkung u. durch Vasomotorenwirkung (Vasokonstriktion). Nur in kleinsten Dosen scheinen sie eine kaum nennenswerte stimulierende Wirkung auf den Herzmuskel auszuüben. Einigermafsen gröfsere Dosen führen bereits Schädigungen des Herzens herbei, welche aber durch Entfernung der Kalisalze prompt zu beseitigen sind. Von einer vasodilatatorischen Wirkung der K-Salze ist keine Rede. (PFLÜGERs Arch. **103**. 476—92. 9/7. Wien. Inst. f. allgem. u. experim. Path. d. Univ.) KRÜGER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Telesnin, *Der Gaswechsel abgetöteter Hefe (Zymin) auf verschiedenen Substraten.* Die mittels Aceton abgetötete Hefe, das Zymin, wurde zu Verss. angewandt, um die Veränderungen des Gärungskoeffizienten $\frac{CO_2}{O_2}$ auf verschiedenen Zuckerarten, sowie im Falle der Selbstgärung auf W., Laktose und den Alkoholen zu ermitteln. Die Ergebnisse stellte Vf. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Das Zymin gibt auf sterilisiertem W. Koeffizienten $\frac{CO_2}{O_2}$, die höher als 1 sind. Diese sog. Selbstgärung mufs man bei Unters. der Wirkungsweise des Zymins im Auge behalten. — 2. Auf Glycerin, Mannit, Laktose und A. erhält man dasselbe Bild der Selbstgärung. — 3. 1%iges salzsaures Chinin bewirkt eine Abnahme der CO_2-Ausscheidung und ein damit verbundenes Fallen des Koeffizienten. — 4. Glucose, Fruktose, Maltose und Saccharose geben hohe, untereinander ähnliche Koeffizienten, welche nach 48 Stunden zu fallen beginnen. — 5. Raffinose gibt niedrigere Koeffizienten als die anderen Zuckerarten. — 6. Die Verss. mit Raffinose bei 2 verschiedenen Konzentrationen lassen annehmen, dafs die Konzentration des Zuckers keinen Einfluſs auf die Koeffizienten ausübt. — 7. Der Sauerstoffverbrauch läfst auf die Ggw. eines oxydierenden Enzyms schliefsen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 205—16. 24/6. Pflanzenphysiol. Inst. v. Prof. Palladin. Univ. St. Petersburg.) PROSKAUER.

Oscar Loew, *Bemerkung über den Bacillus methylicus.* Vf. weist den Vorwurf OMELIANSKIS (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 181; C. **1904**. I. 684) zurück, dafs er nicht angegeben habe, ob bei den Kulturen mit ameisensaurem Natrium eine Zunahme der Alkaleszenz u. Gasausscheidung stattfände. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. **12**. 463; C. **93**. I. 47). (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 176. 24/6.) PROSKAUER.

R. Burri, *Über einen schleimbildenden Organismus aus der Gruppe des Bakterium Güntheri und eine durch denselben hervorgerufene schwere Betriebsstörung in einer Emmenthaler Käserei.* Aus jungem Käse, der eine schleimige Veränderung zeigte, konnte ein neuer Typus eines Schleimbildners isoliert werden, welcher sich morphologisch und kulturell vom Bakterium Güntheri nicht unterscheiden liefs; die bei 37—40° aufgestellte Milch wurde unter mehr oder weniger reichlicher Serumbildung stark fadenziehend. Ein entsprechender Vorgang spielt sich, begünstigt

durch die hohe Wärme, im jungen, noch unter der Presse befindlichen Emmenthaler Käse ab, wenn die verarbeitete Milch die erwähnten fadenziehenden Bakterien enthält. Die im Käse schleimig gewordenen Molken lassen sich nur schwierig auspressen, und dieser Umstand bedingt speziell eine zu Rifsbildung neigende Rinde, wie überhaupt eine fehlerhafte Beschaffenheit des gereiften Käses. Die betreffenden schleimbildenden Bakterien sind schon in der frisch gemolkenen Milch enthalten, und zwar auch dann, wenn dieselbe unter möglichster Verhütung von Luftinfektion direkt in sterilen Gefäfsen aufgefangen wird. Als Sitz des Schleimbildners darf also wohl das Euterinnere, wenigstens der Zitzenkanal, angesehen werden. Aufser in Milch u. Käse und den damit in Berührung gekommenen Gegenständen ist ein Schleimbildner mit den vom Vf. angeführten Eigenschaften bisher nicht gefunden worden. Nahe verwandt mit dem hier sich abspielenden Verschleimungsprozefs ist hinsichtlich des Erregers jener Vorgang, welcher zur Entstehung der schwedischen „Zähmilch" (Tätmjölk) führt. Auch hier ist die Verschleimung auf eine Bakterienart zurückzuführen, die in morphologischer und kultureller Beziehung vom GÜNTHER-schen Bazillus nicht getrennt werden kann. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 192—204. 371—88. 24/6. und 14/7. [März] Zürich. Landw.-bakt. Lab. d. eidgen. Polytechn.) PROSKAUER.

Ruggero Schiff, *Bakteriologische Untersuchung über Bacillus Oleae (Arc.)*. Vorläufige Mitteilung. Der Bacillus Oleae ist die Ursache der Tuberkulose bei Olea europaea. Das Filtrat von Bacillus Oleae-Kulturen in sterilisiertem, albumin- und zuckerfreiem Urin enthält Albumin; die mit destilliertem Wasser gekochten Bacillenkörper liefern ein FEHLINGsche Lsg. stark reduzierendes Extrakt. Die filtrierte Kultur des Bacillus auf sterilem Urin enthält eine Amylase. Bringt man Rindenfragmente aus der Umgebung eines Tuberkels in eine Bouillonkultur des Bacillus, so findet Agglutination statt. Diese Rk. fehlt im Holz und Mark, sowie in allen Teilen der gesunden Pflanze. Wss. Auszüge der Epidermisfragmente agglutinieren sehr stark und reduzieren kräftig FEHLINGsche Lsg. Der Zucker der kranken Pflanze ist durch Einw. der Amylase aus der Stärke gebildet. In der kranken Pflanze findet man neben den Agglutininen noch wahre bakterientötende Substst. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 217—18. 24/6. [März] Pisa.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Winkler, *Der gegenwärtige Stand der Käsereifungsfrage*. Kritisches Ref. *A. Hartkäse*. Vf. kritisiert die hauptsächlichsten literarischen Erscheinungen auf diesem Gebiete, wie die Arbeiten von FREUDENREICH, WEIGMANN, BABCOCK und RUSSEL, ADAMETZ, VON KLECKI, GERDA-TROILI-PETERSON u. a. Die mehr oder minder feststehenden Ergebnisse der bisherigen Unterss. über die Erreger der Hartkäsereifung faist Vf. in eine Anzahl von Sätzen zusammen, aus denen folgendes bemerkenswert ist: Die eigentlichen Milchsäurebakterien vom Typus des Bact. lactis acidi treten in Hartkäsen sehr bald in überwiegender Zahl auf u. vermehren sich darin sehr lebhaft, bewirken allein keine Reifung, leiten sie aber ein und regulieren sie, indem sie die Entw. verschiedener Bakterien unterdrücken und die Tätigkeit der proteolytischen eindämmen. Reifungserreger sind solche Bakterien, welche das Kaseïn mehr oder minder zu lösen u. teilweise auch weiter umzuwandeln vermögen, wie z. B. die im Naturlab vorkommenden milden Milchsäurefermente (FREUDENREICHs Bacillus α, γ, δ, ε, BOEKHUT und DE VRIES' Langstäbchen aus Edamer Käse); sie wirken schwach proteolytisch. Ferner gehören dazu der FREUDEN-

REICHsche verflüssigende Micrococcus, der stärker als die erwähnten proteolysiert, aber weniger Milchsäure produziert, und gewisse Tyrothrixarten. — Das in der Milch vorkommende Enzym Galaktase bewirkt die Käsereifung nicht.

Im „Naturlab" (bei der Emmenthaler Käserei verwendet) sind anscheinend alle hierfür nötigen Reifungsfermente enthalten. Pepsinzusatz hatte keine merkliche Reifungsvermehrung zur Folge, wohl aber Trypsinzusatz. Zu vermuten ist, daſs auch anaerobe Bakterien an der Reifung teilnehmen. Ob bestimmte Mikroben zur Erzeugung der spezifischen Geruchs- u. Geschmacksstoffe (WEIGMANN) nötig sind, muſs vorläufig dahin gestellt bleiben. Durch entsprechende Verlangsamung des proteolytischen Prozesses scheinen die Käse an Geschmack u. Feinheit zu gewinnen und die B. von Eiweiſszersetzungsprodd. (Amiden u. NH_3) in bestimmten Grenzen gehalten zu werden. Verzögerung der Reifung sind niedere Temperaturen, gröſserer Milchzuckergehalt, intensive Milchsäuregärung, gewisse Enzyme der Milch, geringerer Wassergehalt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. 12. 97—105. 273—289. 28/5. und 30/6. Wien.) PROSKAUER.

Hans Stein, *Beiträge zur Kenntnis der Weizenmehle.* Entgegen einem Gutachten der Bromberger Handelskammer, nach welchem nur solche Mehle als backfähig zu bezeichnen seien, die ungemischt vom Bäcker zu einem verkäuflichen Gebäck verarbeitet werden können, will Vf. als backfähig jedes Mehl aus gesundem Weizen angesehen wissen, dessen Eigenschaften durch Vermahlung und Aufbewahrung unverändert erhalten sind. Kuchenwaren u. Wiener Gebäck verlangen ganz andere Mehle als Wassersemmeln. Die Backfähigkeit eines Mehles läſst sich nur durch Backverss. feststellen, zu deren Anstellung aber die Bäcker nicht die geeigneten Personen sind. — 1. Versuch über Kleberabscheidung. Bei der Kleberauswaschung sind fremde Zusätze, vor allem Salze, fernzuhalten, und die Zuführung von W. ist so lange auf das geringste Maſs zu beschränken, als man durch Kneten des festen Teiges ein Zerreiſsen der Zellwände und Zusammenballen des Klebers erzielen kann. Man rühre 100 g Mehl mit 50 g W. zu einem festen Teige an, knete 10 Minuten, stelle dann $^3/_4$ Stunden im Glashafen mit eingeschliffenem Stöpsel beiseite und knete nochmals 10 Minuten. Jetzt setzt man 20 g W. zu, knetet wieder und wäscht in frischem W. völlig aus. Die gesammelten Waschww. treibt man erst durch ein Drahtsieb, dann durch ein Seidegazesieb Nr. 20. Die Kleberauswaschung ist erst vollkommen, wenn sich durch das Mikroskop weder im Zellschaum, noch im abflieſsenden Stärkew. Kleberklümpchen nachweisen lassen. Die jetzt fabrikmäſsig hergestellten Kleberpräparate geben zwar, wie MAURIZIO auch angibt, mit W. keinen dehnbaren Kleber, erhalten aber beim einfachen Mischen mit Speichel diese Eigenschaft zurück. Durch Gipsw. wird die Viskosität des Klebers stark beeinträchtigt, wenn nicht aufgehoben, ebenso durch Abkühlung auf 0°. Durch Sublimat wird auſserdem das erweichende, dem Kleber eigene Ferment zerstört. Ein Überschuſs gewisser Fermente veranlaſst Verflüssigung des Klebers, so daſs auch Teig mit dem besten Kleber versagen kann, wenn seine Fermente nicht richtig wirken. — 2. Einfluſs der Beschaffenheit und Menge des Klebers. Vf. bezweifelt, daſs die Zus. des Klebers allein, also im Sinne FLEURENTS das Verhältnis von Gliadin zu Glutenin, eine wesentliche Rolle bei der Backfähigkeit des Mehls spielt. Die Menge ist mindestens von gleicher Bedeutung, so daſs sich die Qualität des Klebers durch Erhöhung seiner Menge ersetzen läſst. Hierzu kann der in Stärkefabriken gewonnene Kleber Verwendung finden, was für die Ausnutzung der inländischen Weizensorten von höchster Bedeutung ist. — 3. Die Untersuchung des Weizenmehles. Vf. hält zur Beurteilung eines Weizenmehles für erforderlich: Best. des W., der Wasseraufnahme, die mikroskopische Unters., die quantitative Feststellung des Klebergehaltes, Best. der vergärungs-

fähigen Zuckerarten mit FEHLINGscher Lsg. und Best. der im W. l. Substanzen. Letztere scheinen nämlich bei ausgewachsenem Weizen vermehrt zu sein. Das zuverlässigste Hilfsmittel ist aber, wenn es richtig angewendet wird, der Backapp. — 4. Die Fermente des Weizens. Es wird mehrfach angenommen, daſs die im ruhenden Weizenkorn vorkommende Saccharose zuerst von der Hefe invertiert und dann in A. und CO_2 gespalten wird. Schüttelt man Weizenmehl mit W. an, preſst und filtriert sofort etwas ab und setzt es der h. FEHLINGschen Lsg. zu, dann erhält man eine kaum sichtbare Rk., filtriert man nach 4stündigem Stehen, so fällt viel Kupferoxydul aus. Es entsteht also auch reduzierender Zucker ohne Ggw. von Hefe durch ein Ferment. Dieses wird gleichmäſsig durch die ganze Weizenfrucht verteilt sein, da Mehl aus jedem Teil, aus dem Kern sowohl wie aus der Nähe der Schale, sofort mit Hefe gärt. Vf. nimmt an, daſs die sogenannten kleinen Stärkekörner einen ihnen in der Form ähnlichen Körper verdecken, der als Zymogen wirkt oder das fertige Ferment einschlieſst und im gesunden Mehl durch Osmose mittels des Chromatophors den Inhalt des Stärkekorns umwandelt. Im frischen Samen ist das Enzym am kräftigeten. Trocknet allmählich der Weizen oder das Mehl, dann beginnt auch ein langsames Absterben des Enzyms. Ganz irrtümlich erscheint die Ansicht HOFFMANNs, daſs die Enzyme im feuchten Mehl sich vermehren. Das Enzym ist im W. unl. Durch Herauswaschen der kleinen Stärkekörner kann man sich das Enzym konzentrieren. Teigkugeln aus käuflicher Stärke, Kleberpulver, Hefe, Salz und W. nahmen bei Zusatz dieser kleinkörnigen Stärkekörner bei starker CO_2-Entw. Farbe und Elastizität eines normalen Teiges an. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **7**. 730—42. 15/6. Ober-Gräditz [Schl.].) WOY.

Balland, *Analyse von Johannisbrot verschiedener Herkunft.* Johannisbrot aus Algier, welches der Pariser Ausstellung 1900 entstammte, enthielt:

	W.	N-Subst.	Fette	Zucker	Stärke u. dgl.	Zellulose	Asche
Schoten mit Körnern	13,0	5,0	0,5	30,1	39,87	9,1	2,25%
„ ohne „	12,5	2,10	0,4	31,25	42,05	9,4	2,30%
Körner allein	13,0	14,50	1,25	0,00	61,40	6,85	3,00%

Ein anderes Muster derselben Herkunft enthielt in den Körnern: W. 10,7, N-Substanz 15,4, Fett 1,9, Zucker (Glucose, Saccharose) 0, Stärke 62,4, Zellulose 6,5, Asche 3,1%. — Der Inhalt der Schoten bestand bei Mustern aus:

	Candia	Cypern	Kreta	Griechenland	Messina	Portugal
Wasser	9,2	11,0	12,0	10,8	12,3	11,8%
N-Substanz	6,02	5,6	5,74	6,86	6,3	5,7%
Fett	0,55	0,4	0,35	0,5	0,6	0,5%
Zucker { Glucose	21,74	28,57	8,2	29,4	27,1	15,7%
Zucker { Saccharose	21,36	14,53	26,04	10,28	12,7	21,0%
Stärke	28,43	29,7	37,7	30,7	26,9	34,1%
Zellulose	10,5	8,1	7,85	9,5	11,8	9,2%
Asche	2,2	2,1	2,0	1,96	2,2	2,0%
P_2O_5	0,24	0,18	0,24	—	—	0,16%

Eine Mischung von Getreide und Johannisbrot, welche als Nahrungsmittel in Tunis verwendet wird, besaſs 7,8% W., 12,6% N-Substanz, 2,9% Fett, 68,7% Zucker, Stärke u. dgl., 6,0% Zellulose und 2% Asche. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 569—71. 16/6.) PROSKAUER.

Giulio d'Ippolito, *Über die Identifizierung und über Verfälschungen einiger*

Preſskuchen. Vf. empfiehlt die mikroskopische Unters. und bespricht die charakteristischen Formen, Gewebestrukturen, Fragmente etc. von *Mais-*, *Lein-*, *Sesam-*, *Kokos-*, *Ricinus-*, *Raps-* u. *Rübsen-*, *Erdnuſs-*, *Trauben-*, *Baumwollsamen-* u. *Hanfkuchen.* (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 309—24. [März.] Modena.) ROTH-Breslau.

Siro Grimaldi, *Über eine neue Verfälschung von Speiseteig.* Im Anschluſs an seine früheren Mitteilungen (Staz. sperim. agrar. ital. **34**. 359; C. **1901**. II. 733) weist Vf. darauf hin, daſs auch ein Bleichen des Teiges mittels *schwefliger Säure* im Handel stattfindet. So konnte Vf. sich eine Bleichfl., für Teigwaren empfohlen, verschaffen, die sich bei der Unters. als eine Lsg. von *Natriumsulfit* und überschüssigem freiem SO_2 in W. erwies. Ein Vergleich von mit SO_2 gebleichten und ungebleichten Teigen ergab, daſs sich eine derartige Verfälschung durch die Reduktion der SO_2 zu H_2S nachweisen läſst. Zu diesem Zweck versetzt Vf. in einem Entwicklungsgefäſs etwa 10 g des Teiges mit 150—200 ccm 10%ig. HCl u. 5 bis 6 Stückchen reinem granuliertem Zink und leitet 2—3 Stdn. das entwickelte Gas in eine basische Bleiacetatlsg. Ein gewöhnlicher Teig zeigt dabei höchstens die B. eines schwärzlichen Ringes am Entwicklungsrohr, bei Ggw. von SO_2, bezw. bei einem damit behandelten Teig tritt dagegen eine deutliche Schwärzung der Bleilsg., bezw. beim Stehen ein schwarzer Nd. auf. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 374—82. [Mai.] Siena.) ROTH-Breslau.

Agrikulturchemie.

D. Prjanischnikow, *Zur Frage über den essigsauren Bodenauszug.* Vf. ist der Meinung, daſs man mittels dieses Auszuges kein bestimmtes Resultat zur Beurteilung des Düngerbedürfnisses des Bodens erhalten kann. Es muſs auf das Zurückgehen der Phosphorsäure im Sinne ihrer Unlöslichkeit in Essigsäure während der Zubereitung des Auszuges hingewiesen werden. Andererseits bildet das in Essigsäure unl. Eisenphosphat für die Pflanzen eine ziemlich leicht zugängliche Phosphorsäurequelle, worauf bereits K. GEDROIZ (Journ. f. exp. Landw. **4**) hinwies, und was Verss. des Vfs. von 1900 und 1903 mit Hafer, Hirse und Lupinen in Sandkultur bestätigen. (Journ. f. exp. Landw. **5**. 197—200. Moskau. Landw. Inst.) LUTZ.

Napoleone Passerini, *Analyse eines Musters „Fischguano" von Norwegen.* Die untersuchte Probe *Fischguano*, ein grobes, gelbliches, schwach saures Pulver von etwas räucherigem Geruch, zeigte folgende Zus. in %:

	I. Lufttrocken	II. Bei 105° getrocknet		I. Lufttrocken	II. Bei 105° getrocknet
W.	11,2933	—	SO_3. .	0,5449	0,6142
Organ. u. flüchtige Substanz.	55,1439	62,1643	Cl . .	1,2137	1,3682
Rohasche . . .	33,5628	37,8357	CaO .	16,1750	18,2342
Stickstoff . . .	8,0110	9,0309	MgO .	0,8953	1,0092
SiO_2	0,1608	0,1812	K_2O .	0,3889	0,4384
P_2O_5 (Gesamt) .	13,4352	15,1456	Fe_2O_3 .	0,0319	0,0359
P_2O_5, l. in Citrat	10,5467	—	Al_2O_3 .	0,4716	0,5316

Dieser Guano besitzt als Stickstoffphosphatdünger eine nicht zu unterschätzende Bedeutung. An eine Einfuhr desselben nach Italien ist ja nicht zu denken, in Erwägung wäre aber eine ähnliche Ausnützung, z. B. der Rückstände beim Thunfischfang, zu ziehen. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 370—73.) ROTH-Breslau.

Ach. Grégoire und **J. Hendrick**, *Untersuchungen über den Düngewert der getrockneten Superphosphate.* Neben Verss. über die Veränderungen, die *Mono-* und *Dicalciumphosphat* und die P_2O_5-Verbb. der Superphosphate beim Erhitzen erleiden, haben Vff. Vegetationsverss. mit gewöhnlichem, mit fabriksmäfsig getrocknetem u. mit bei 165° entwässertem Superphosphat, ferner mit reinem Mono- u. Dicalciumphosphat sowie mit der beim Erhitzen dieser Salze entstehenden Prodd. ausgeführt. Bei diesen Verss. (Versuchspflanze Gerste) hat sich ergeben: 1. Die physikalischen Veränderungen, die das getrocknete Superphosphat erleidet, zeigten keinen Einfluſs auf den Düngewert dieses Prod. — 2. Die teilweise Entwässerung des bei 165° getrockneten Superphosphats hat die Wirksamkeit seiner P_2O_5 deutlich erhöht. — 3. Das Gemisch von l. Ca-Salzen, das durch Trocknen des Monophosphats bei 165° entsteht, wobei 2 Mol W. entweichen, hat deutlich besser gewirkt als das kristallisierte Monophosphat, das in sehr reiner Form durch Waschen mit Eg. und Trocknen bei 70° erhalten wurde. — 4. Das Metaphosphat, gewonnen durch völlige Entwässerung des Monophosphats, und das Pyrophosphat, ebenso aus Diphosphat hergestellt, besitzen keine Düngewirkung

Bei diesen Verss. wurde gleichzeitig die geringe Wirksamkeit der Superphosphat-P_2O_5 gegenüber der des Mono- und Diphosphats beobachtet. Diese Erscheinung, die der einhüllenden Wirkung des Gipses zuzuschreiben ist, tritt auch bei den getrockneten Superphosphaten auf. Ob ein weitgehendes Pulvern der Superphosphate die Wirkung ihrer P_2O_5 zu erhöhen im Stande ist, wird durch weitere Verss. zu prüfen sein. (Bull. Stat. agric. Gembloux **74**. 33—49. 4/7. Chem. u. bakteriol. Inst.) MACH.

Ach. Grégoire und **J. Hendrick**, *Beitrag zum Studium der Entphosphorungsschlacken.* Ist die Annahme, daſs die wirksame P_2O_5 der Schlacken in Form von Silikophosphaten vorhanden ist, zutreffend, so müſste es gelingen, durch Anwendung von Fluorsalzen den Einfluſs der SiO_2 auszuschalten und die Lsg. der P_2O_5 anstatt durch das empirische WAGNERsche Reagens durch Ammoniumcitrat zu bewirken. Vff. verfahren daher in folgender Weise: 1 g Schlacke wird 1 Stde. bei 40° mit 100 ccm einer Lsg. erwärmt, die 210 g Citronensäure, 43 g Ammoniak-N, 30 g NH_4F und 20 g $Ca(NO_3)_2$, das das Filtrieren erleichtert, im L. enthält. Das Resultat wird wenig beeinfluſst, wenn das Erwärmen bei 70° und statt 1 Stde. 2 Stdn. vorgenommen wird. Die Einw. des Reagens auf *Thomasschlacken* war sehr verschieden, ohne daſs sie mit der der 2%ig. Citronensäure parallel ging. Auf Martinschlacke und Mineralphosphat wirkte das Reagens kaum ein. Bei Vegetationsverss. (zu Gerste) hat sich ergeben, daſs das in F-haltiger Citratlösung Unl. nicht minder wirksam war als die unveränderten Schlacken, während das von 2%iger Citronensäure nicht gelöste deutlich weniger leicht assimilierbar war. Ob, wie hiernach zu vermuten ist, die SiO_2-haltigen Verbb., die durch die F-haltige Citratlsg. angegriffen werden, nicht die einzigen sind, die assimilierbare P_2O_5 enthalten, soll durch weitere Verss. aufgeklärt werden. (Bull. Stat. agric. Gembloux **74**. 50—57. 4/7. Chem. u. bakteriol. Inst.) MACH.

Ach. Grégoire u. **M. Carpiaux**, *Versuch über das in Schwaden legen.* Manche Landwirte schreiben dem Abernten des *Hafers* vor der völligen Reife und einem mehrtägigen Liegenlassen in Schwaden einen günstigen Einfluſs auf die Erntemenge zu. Um zu prüfen, ob dies Verf. Berechtigung hat, wurde von einem nicht völlig reifen und einem reifen Hafer je eine Probe sofort getrocknet und eine 2. Probe 6 Tage unter geeigneten Kautelen in Schwaden liegend aufbewahrt. Bei beiden Hafersorten wurde durch das Liegen eine erhebliche Abnahme der Trockensubstanz und der Stärke verursacht. Es kann jedoch der zur Zeit des Liegens gefallene

Regen zu stark gewirkt haben; der Vers. soll daher wiederholt werden, wozu auch die Beobachtung Veranlassung gibt, dafs der reifere Hafer viel mehr Stärke enthält, als der nicht völlig gereifte (29,3 gegenüber 22,4% in der Trockensubstanz), so dafs die B. der Stärke aus den Reservestoffen sicher zum grofsen Teil in der letzten Zeit stattfindet. (Bull. Stat. agric. Gembloux **74**. 58—60. 4/7. Chem. und bakteriol. Inst.) MACH.

Analytische Chemie.

P. H. Conradson, *Apparat und Methode zur Verseifung zusammengesetzter Öle.* Für die Verseifung zusammengesetzter Öle benutzt Vf. einen App. (im Orig. abgebildet), der aus einem stabilen 300 ccm-Soxhletkölbchen aus reinem Silber, einem SOXHLETschen Extraktionsrohr mittlerer Gröfse u. einem ALLIHNschen Kühler besteht. Das Extraktionsrohr wird fast bis zum oberen Ende des Heberrohres mit Glasperlen gefüllt. Zur Erhitzung des Kölbchens wird ein aus Asbestplatten und Eisenringen in geeigneter Weise konstruierter Ofen verwendet. Die Verseifung wird folgendermafsen ausgeführt: Je nach der Menge der vorhandenen verseifbaren Substanz werden 2,5—10 g Öl, wenn nötig, warm, in ein kleines Becherglas gewogen, aus dem Becherglas mittels 15—20 ccm Lg. (Kp. 88°) in die Silberflasche übertragen und 25 ccm eingestellter alkoh. KOH-Lsg. (25 ccm sollen ca. 50 ccm $^1/_4$-n. HCl zur Neutralisation erfordern) zugesetzt. Die KOH-Lsg. wird mit einer 25 ccm-Pipette abgemessen, die nach der Füllung auf der Aufsenseite gut gereinigt und dann mit starkem, neutralem A. wiederholt ausgespült wird. Nach dem Zusammensetzen des App. wird 5—8 Stunden lang (dickflüssige Cylinderöle erfordern eine längere Erhitzung, als dünnflüssige Öle) zu lebhaftem Sieden erhitzt. Nach beendigtem Erhitzen wird der im Soxhletrohr zurückgebliebene A. in die Silberflasche gebracht, etwas Phenolphtaleïn und $^1/_4$-n. HCl (gegen $^1/_4$-n. KOH eingestellt) in geringem Überschufs zugesetzt. (Das Verschwinden der Rotfärbung ist auch bei dunklem Öle in der weithalsigen Silberflasche deutlich erkennbar.) Dann wird der Inhalt der Silberflasche in eine gleich grofse Glasflasche übertragen, die Silberflasche mit etwas neutralem A. und etwas Bzl., und dann mit 5 ccm h. W. und 2 ccm $^1/_4$-n. HCl ausgespült. Der Inhalt der Glasflasche wird dann auf dem Wasserbade 5 Minuten lang zum Sd. erhitzt, die überschüssige HCl mit $^1/_4$-n. KOH zurücktitriert und so die für die Verseifung verbrauchte Menge KOH bestimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 672—75. Juni. [1/2.] Franklin, Pa.) ALEXANDER.

R. Freiherr von Walther, *Die historische Entwicklung der organischen Elementaranalyse und eine neue Modifikation derselben.* Vf. berichtet im 1. Teil über die Ausgestaltung der Elementaranalyse seit Heranziehung der Wage für chemische Zwecke und seit der ersten Verbrennung von Kohle und Best. des entstandenen CO_2 durch LAVOISIER; er gibt einen Überblick über die Änderungen, welche sich im Laufe der Zeit, besonders durch LIEBIG, an der Apparatur, der Anwendung von O und O abgebenden Agenzien, der Best. der Verbrennungsprodd. etc. vollzogen; er erwähnt die Schattenseiten der gebräuchlichen Elementaranalyse, die Vers., letztere abzukürzen und Cl, S und eventuell N gleichzeitig mit C und H zu bestimmen. Im 2. Teil setzt er eine neue Modifikation der Verbrennungsanalyse auseinander.

Die Füllung des Rohres (auch für N-, S- und halogenhaltige Körper) besteht aus *Kupferoxydplatinasbest* u. *Bleisuperoxydsilberasbest*, eventuell auch aus *„gepudertem" Kupferoxyd.* Kupferoxydplatinasbest erhält man, indem man 10 g mit heifser HCl gereinigten, zerfaserten Asbests mit käuflicher 10%iger Platinchlorid-

lsg. tränkt, unter öfterem Wenden zur Trockene eindampft, in kleinen Portionen im Gebläse ausglüht, wieder zerfasert u. mit 50 g molekularem CuO-Pulver homogen mischt; Bleisuperoxydsilberasbest, indem man 3 g fein zerfaserten Asbest mit einer innigen Mischung von 15 g PbO_2 und 5 g molekularem Ag-Pulver homogen mischt (diese Menge reicht für 3—4 Rohrfüllungen, jede Füllung für ca. 15 Analysen); „gepudertes Kupferoxyd", indem man 200 g von im Mörser zerstofsenen CuO mit einer Mischung aus 12 g molekularem CuO-Pulver u. 0,2 g Platinmohr kräftig durchschüttelt. — Die Modifikation ist nur für die Best. von C, H und N geltend, wegen der S-Best. verweist Vf. auf die Natriumsuperoxydmethode. Die bei S- u. halogenhaltigen Körpern auftretenden Prodd. (SO_2, SO_3, Halogen), sowie nitrose Dämpfe werden vom PbO_2-Ag-Gemisch zurückgehalten, Bleichromat u. Intensivofen fallen daher weg (Gasersparnis 70%).

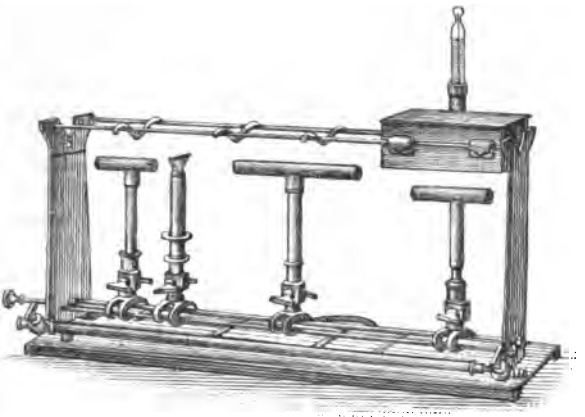


Fig. 20.

Die Verbrennung erfolgt in dem Ofen Fig. 20. Länge 55 cm, Höhe 25 cm; der zweite Brenner von links, „Gleitbrenner" trägt Schlitzaufsatz, der an einer Scheibe beliebig gedreht, in die Richtung des Rohres und senkrecht zu ihm gestellt und verschoben werden kann. Über dem rechten, höher und tiefer stellbaren Brenner ist ein einhängbarer Blechkasten mit Thermometer angebracht, welcher, nachdem das Verbrennungsrohr hindurchgeführt ist, zur Erwärmung des Bleisuperoxydsilberpulvers auf 150° bestimmt ist. Auf den 4 Trägern aus Fe-Draht liegt das Rohr ohne Rinne, zum Teil umwickelt mit einem Asbestdrahtnetz. Beschickung des Rohres und Vorbereitung der Analyse zeigt die Skizze Fig. 21.

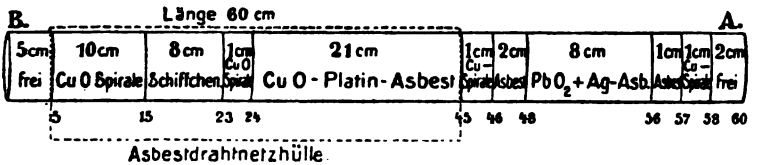


Fig. 21.

Bestimmung von C und H. Man glüht Rohr und Füllung von Punkt 5 bis 45 20 Minuten lang im O-Strom (währenddessen wird innerhalb 5 Minuten das PbO_2-Ag im Wärmekasten auf 150° erhitzt) und läfst im Luftstrom abkühlen, hierauf verbindet man die gewogenen Absorptionsapp. mit dem Rohr und bringt in dieses das mit ausgeglühtem CuO-Pulver bedeckte Schiffchen mit der Substanz. (Bei fl. Körpern wird das Glaskügelchen bei Punkt 18—19 einfallen gelassen und durch Schlag auf die 2 cm davorliegende Schicht von gepudertem CuO zersprengt.)

Dann füllt man das Rohr gemäfs der Skizze zu Ende, wärmt ähnlich wie bei der üblichen Verbrennung an unter Durchleiten von O, Luft, oder eines Gemisches der beiden und erhitzt derart, dafs der „Gleitbrenner" mit zum Rohr senkrecht stehenden Schlitzaufsatz allmählich zum Schiffchen hingeführt wird. Zur Oxydation der koksartigen Rückstände (nach etwa 40 Minuten Erhitzens) führt man die Verbrennung in reinem O zu Ende (Dauer weitere 20 Minuten) unter Drehung des Schlitzaufsatzes, so dafs die Flammen eine zusammenhängende Linie bilden, und läfst schliefslich im Luftstrom erkalten. Die Dauer der Analyse übersteigt selten $1^1/_2$ Stunden vom Anzünden des ersten Brenners ab. Statt im Schiffchen läfst sich auch im Gemisch mit gepudertem CuO verbrennen. Für letzteren Zweck gebraucht Vf. ein mit Kork verschliefsbares, zugleich als Wägerohr dienendes Mischrohr. — Bei besonders flüchtigen und zugleich schwer verbrennlichen Körpern wird die Länge von Punkt 5—23 mit gepudertem CuO gefüllt, die Substanz zwischen Punkt 7—10 verteilt, der linke Brenner als „Gleitbrenner" benutzt und der eigentliche Gleitbrenner zum Miterwärmen des CuO von Punkt 15—45 verwendet. — Beim Fehlen von S und Halogen kann der PbO_2-Ag-Asbest wegbleiben und das Rohr entsprechend kürzer sein.

Bestimmung von N. Die Füllung erfolgt mit gepudertem CuO, die Reduktion der Stickoxydgase mittels einer etwas längeren Cu-Spirale wie jetzt üblich; PbO_2-Ag-Asbest fällt weg, der Wärmekasten wird abgehoben. Die Einteilung des Stickstoffrohres zeigt die Skizze Fig. 22.

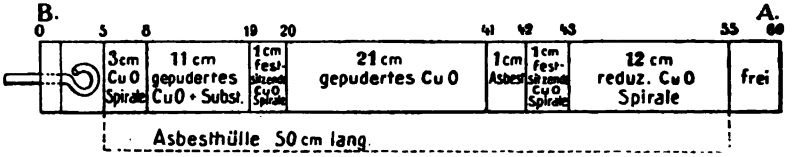


Fig. 22.

Die Best. geschieht ähnlich der jetzt gebräuchlichen. Die vollständige Verdrängung der Luft im Rohre durch CO_2 erfolgt mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe, welche mit dem Rohr durch einen Glashahn verbunden ist; nach 5—6 Minuten Vakuum wird der Glashahn zugedreht, die CO_2-Zuleitung aber nicht abgestellt; bei Lösung der Verb. des Hahnes mit dem Rohr läfst die nachdrängende CO_2 keine Luft ins Rohr eindringen, das System ist luftfrei. — Für die C- und H-Best. genügt eine Substanzmenge von 0,1—0,12 g, für die N-Best. eine solche von 0,1—0,15 g. — Zum Beweis der Brauchbarkeit der modifizierten Methode für die C-, H- und N-Best. führt Vf. eine Reihe gut stimmender Analysen an. (Pharm. Centr.-H. **45**. 489—93. 509—18. 7/7. [30/4.] Dresden. Organ. Lab. der Techn. Hochsch.)

BLOCH.

L. de St. Martin, *Spektrophotometrische Bestimmung von kleinen Kohlenoxydmengen in der Luft.* Luft, die 0,2—1% CO enthält, wird mit einem Zehntel Volumen ganz frischen Hundebluts, das so weit verd. ist, dafs es 0,15% Oxyhämoglobin enthält, 30 Minuten stark geschüttelt. Das Verhältnis zwischen Oxyhämoglobin u. CO-Hämoglobin wird spektrophotometrisch im SCHULZschen Trog bestimmt u. aus einer Kurve, die Vf. bestimmt hat und abbildet, der CO-Gehalt der Luft abgelesen. Eventuell bringt man für das in das Blut gegangene CO eine Korrektur an. Das Hundeblut mufs frisch sein, die richtige Verdünnung haben; Blut von Pflanzenfressern kann das Hundeblut nicht ersetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 46—49. [4/7.].)

W. A. ROTH-Berlin.

W. Istscherekow, *Die Bestimmung des Humusgehaltes des Bodens auf maßanalytischem Wege mittels Chamäleon.* Im Verlauf einer anderweitigen Arbeit trat an den Vf. die Frage der Best. des Humusgehaltes im Boden heran. Die vorhandenen Methoden waren zu umständlich in der Ausführung oder zu ungenau. Es mußte daher eine neue Methode ausgearbeitet werden: Man gibt den gut zerkleinerten Boden in einen Kolben (250—300 ccm), übergießt mit titrierter Chamäleonlsg., Schwefelsäure und W. und kocht 40—50 Minuten. Hierauf wird mit Oxalsäure zurücktitriert, wobei man manchmal, um das schwarze Manganhyperoxyd zu lösen, von neuem mit überschüssiger Oxalsäure aufkocht und alsdann mit $KMnO_4$ zurücktitriert. — Die Berechnung geschieht unter der Annahme, daß der vom $KMnO_4$ abgegebene Sauerstoff zur Oxydation des Kohlenstoffs des Humus verbraucht wird. Man kann derart leicht das Gewicht des Humuskohlenstoffs und daraus dasjenige des Humus selbst bestimmen. — Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den nach der Methode von GUSTAVSON gewonnenen gut überein. — Wägt man die Kohlensäure, welche bei der Oxydation des Bodens durch $KMnO_4$ resultiert, und berechnet daraus die Humusmenge, so erzielt man Resultate, die den genannten sehr nahe kommen. (Journ. f. exp. Landw. **5**. 55—66. [21/11. 1903.] Kasan. Agron. Univ.-Lab.) LUTZ.

F. P. Veitch, *Vergleich von Methoden zur Bestimmung des Säuregehaltes des Bodens.* In jüngerer Zeit sind zwei neue Methoden zur Best. des Säuregehaltes des Bodens angegeben worden, die Natriumchloridmethode von HOPKINS, PETTIT u. KNOX (Bureau of Chemistry, U. S. Dep. of Agr. Bulletin 73) und die Kalkwassermethode vom Vf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1120; C. **1903**. I. 195). Vergleichende Unterss. dieser Methoden durch Kulturverss. führten Vf. zu folgendem Schlusse: Die Anwendung von Kalk in solcher Menge, daß der Säuregehalt des Bodens, entsprechend den Angaben der NaCl-Methode, 6 Zoll tief neutralisiert wird, genügt nicht immer, um befriedigende Ernten an Rotklee u. Luzerne herbeizuführen, auch dann nicht, wenn diese Kalkmenge nur den oberen 3 Zoll des Bodens beigemengt wird. Bis positivere Daten erhalten worden sind, hält es Vf. für das richtigste, Kalk in solchen Mengen anzuwenden, daß sie den bearbeiteten Boden schwach alkalisch zu machen vermögen, und deshalb diejenige Methode anzuwenden, welche diese Menge anzeigt, d. h. die Kalkwassermethode.

Der schädigende Einfluß des Säuregehaltes des Bodens wird gewöhnlich auf die Ggw. sehr schwer löslicher organischer SS. (Huminsäure, Ulminsäure) u. deren sauren Salze zurückgeführt. Die Verss. des Vfs. haben ergeben, daß die Bodensäure nicht allein durch solche Verbb. gebildet wird. Außerdem zeigen die Verss. des Vfs., daß die nach irgend einer der angegebenen Methoden bestimmte Acidität nicht in direkter Beziehung zur Toxicität des Säuregehaltes steht. Bevor bestimmtere Vorstellungen über die Art und den Einfluß der verschiedenen Verbb. vorhanden sind, die zusammen die Gesamtacidität des Bodens ausmachen, schlägt Vf. vor, zwei Arten von Acidität zu unterscheiden, und zwar aktive oder aktuelle Acidität u. inaktive oder negative Acidität. Die aktive oder aktuelle Acidität wird bedingt durch die relativ löslichen organischen u. anorganischen SS. und sauren Salze. Unter inaktiver oder negativer Acidität dagegen versteht Vf. einen Zustand des Bodens, bei dem der Boden gegen die gebräuchlichen Indikatoren neutral reagiert, aber Verbb., wie wasserhaltige oder kolloidale Silikate, enthält, die eine starke Affinität zu Na, K, Ca und Mg besitzen. Werden diese Basen durch das Bodenwasser gelöst oder als alkal. Verbb. zugesetzt, so vereinigen sie sich sofort mit den fraglichen, praktisch neutralen Verbb., u. der Boden kann nicht alkal. werden, bis die genannte Affinität gesättigt ist. Dieser Zustand wirkt ebenfalls schädigend auf empfindliche Pflanzen, aber nicht in dem Maße, wie die

Ggw. freier SS. oder saurer Salze. Aufserdem kann jedoch die Rk., die zwischen einigen dieser Bodenkonstituenten und zugefügten Chloriden, Sulfaten etc. statthat, die B. positiv saurer Salze veranlassen. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs auf dieses Verhalten der schädigende Einfluſs zurückzuführen ist, den Chloride u. Ammoniumsulfat auf saure oder neutrale Böden ausüben. Bei der Natriumchloridmethode wird die durch anorganisches Material bedingte negative Acidität plus dem Gehalt an wasserlöslichen freien SS. und sauren Salzen bestimmt, während bei der Kalkwassermethode die gesamte aktive und inaktive Acidität bestimmt wird. Zur Erreichung der besten Ernteresultate genügt es nicht, nur die aktive oder nur die negative Acidität zu neutralisieren, weil ein so behandelter Boden beim Verwitterungsprozefs entstehende Basen zu binden vermag, während beim Verwitterungsprozefs, durch biologische Prozesse oder durch Düngemittel entstehende SS. den Boden wieder positiv sauer machen können. Nur wenn die vorhandene Acidität hauptsächlich durch organische SS. bedingt wird, kann eine partielle Neutralisation genügen, um in kurzer Zeit alkal. Rk. herbeizuführen, und zwar deshalb, weil die Ca-Salze dieser SS. schnell durch Pilze und Bakterien angegriffen werden, wobei das Säureradikal zerstört, der Kalk aber in Freiheit gesetzt wird u. weitere Säuremengen zu neutralisieren vermag. Wenn für den günstigsten Ernteertrag der Boden vollständig neutralisiert oder schwach alkal. gemacht werden muſs, ist es unnötig, die Komponenten der Gesamtacidität einzeln abzuscheiden u. zu bestimmen, wenn dagegen eine partielle Neutralisation genügt, wäre es wünschenswert, dafs die schädigenden Anteile der Acidität bestimmt werden können. Dies ist in gewisser Weise möglich. Es können die wasserlöslichen SS. und sauren Salze bestimmt werden. Die negative Acidität, die durch leicht angreifbare Silikate bedingt wird, kann mit Hilfe der NaCl-Methode unter Anwendung eines geeigneten Faktors bestimmt werden. Die Gesamtacidität kann mittels der Kalkwassermethode ermittelt werden, u. durch Abzug der nach der NaCl-Methode gefundenen Acidität von der Gesamtacidität wird die durch unl. organische Substanz bedingte Acidität erhalten.

Die Kalkwassermethode ist in einigen wichtigen Punkten abgeändert worden und wird folgendermafsen ausgeführt: Bestimmung der Reaktion des Bodens. 10 g der Probe werden mit 100 ccm dest. W. in einem Jenenser Kolben behandelt u. über Nacht stehen gelassen. 50 ccm der klaren Fl. werden mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn bis zum Eintreten der Rotfärbung, oder bis das Volumen nur noch 5 ccm beträgt, gekocht. Bestimmung des Grades der Acidität. 3 Proben von so viel Grammen, als das eingestellte Kalkwasser im Kubikzentimeter Milligramme CaO enthält, werden mit 50—60 ccm dest. W. und verschiedenen Mengen Kalkwasser (z. B. 10, 20 und 30 ccm) versetzt. Alle 3 Proben werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit 100 ccm W. in Jenenser Glasstopfenflaschen gespült, wiederholt umgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. 50 ccm werden wie bei Ermittlung der Rk. behandelt. Dann werden drei neue Proben von je 10 g unter Zugrundelegung des ersten Resultates mit nur um 1—2 ccm differierenden Mengen Kalkwasser in gleicher Weise behandelt und durch Wiederholungen die kleinste Menge Kalkwasser ermittelt, die noch Rosafärbung gibt. Das Kalkwasser wird so eingestellt, dafs 1 ccm einem Säuregehalt von 0,01%, als CaO berechnet, entspricht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 637—62. Juni [7/4.] Bureau of Chemistry, U. S. Dept. of Chemistry, Contribution No. 54.) ALEXANDER.

F. Löhnis, *Ein Beitrag zur bakteriologischen Bodenuntersuchung.* HILTNERS Methode zur Unters. von Boden (Arb. a. d. biolog. Abt. d. Kais. Gesundh.-Amtes **3**. Heft 5) besteht darin, dafs man eine Nährlsg., die vorherrschend den Stoff enthält, an dem sich die spezifische Funktion des Bodens bestätigen soll, mit fortschreitenden Verdünnungen eines zu prüfenden Bakteriengemisches impft, und prüft, in

welcher niedrigsten Verdünnung sich die spezifische Betätigung eines Organismus noch zeigt. Als passende Erdmengen wählt HILTNER 1000—100—10—1—0,1—0,01—0,001 mg, womit je ein die betreffende Lsg. enthaltendes Reagensglas zu impfen ist. Bei Verwendung grofser Erdmengen kann leicht eine Überwucherung derjenigen Organismen, die an der betreffenden Umsetzung beteiligt sind, durch andere rascher wuchernde eintreten. Man kann die betreffenden Organismen bei dem HILTNERschen Verf. zählen, auch wenn sie nicht auf einem festen Nährboden wachsen. Für das Verf. nach REMY (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **8**. 657; C. **1902**. II. 143. 392) soll man nicht weniger als 10 g Erde auf 100 ccm Lsg. anwenden. — Bezüglich des Zählens der Organismen kann Vf. der Ansicht HILTNERS nicht beitreten. Derselbe weist ferner nach, dafs man bei Unterss. über die Wirksamkeit der verschiedenen Gruppen von Bodenbakterien zuverlässige Resultate nur dann erhalten kann, wenn relativ reichliche Erdmengen zur Beimpfung zweckentsprechender Lsgg. benutzt, u. dafs das abfällige Urteil HILTNERS über das REMYsche Verf. nicht zutreffend sei. Letzteres genügt aber nicht, wenn es sich darum handelt, feine Unterschiede, die sich auf ein und demselben Boden einstellen, deutlich nachzuweisen. Vf. berichtet noch über N-Verluste aus Salpeter und Kohlehydrate enthaltenden Lsgg. bei Verwendung von Bodenextrakten statt der künstlichen Nährlsgg. Die Bodenextrakte müssen in jedem Falle dort angewandt werden, wo es sich um die Vergleichung verschiedener Böden handelt. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **12**. 262—67. 448—63. 24/6. u. 14/7. [15/3.] Bakter. Lab. landw. Inst. Univ. Leipzig.) PROSKAUER.

R. R. Tatlock und **R. T. Thomson**, *Die Analyse des Wassers und die Änderung seiner Zusammensetzung beim Gebrauch in Dampfkesseln.* Zur Best. der *„temporären Härte"* empfehlen Vff. das von LUNGE vorgeschlagene Methylorange als geeignetsten Indikator, zur Best. der Chloride, besonders in *Moor-* und *Torfwasser*, die Neutralisation der freien S. mit gebrannter Magnesia und Titration mit n. $AgNO_3$-Lsg. und zur Best. der Nitrate neben organischer Substanz und Chloriden zuerst Schütteln mit fein verteiltem Silberoxyd zur Entfernung des Cl, Zusatz von wenig Al-Sulfat und gebrannter Magnesia zur besseren Filtration des AgCl u. zur Ausfällung der organischen Substanz und Best. der Salpetersäure mit Phenolsulfosäure. Die Nitrite werden durch H_2O_2 zu Nitraten oxydiert und aus der Differenz der 1. und 2. Phenolsulfosäurebest. berechnet.

Zu den zur Dampferzeugung verwendeten alkalischen Wässern, welche einen bemerkenswerten Gehalt an Na-Dicarbonat aufweisen, gehört besonders das W. aus Kohleschächten; aus ihm setzen sich während des Passierens des Vorwärmers des Kessels 70% $CaCO_3$ und nur 7% $MgCO_3$ ab. Das ist ein grofser Vorteil für die Verwendung dieses W. als Kesselspeisewasser, da das Hydrat oder Oxyd des Mg im Kessel einen viel leichteren u. weniger dichten Nd. bildet als $CaCO_3$ u. letzteres an der B. von Kesselstein hindert. Es findet auch eine Umwandlung von Na_2CO_3 in NaOH statt; die Menge des umgewandelten Carbonats hängt nicht von der Zeitdauer der Verdampfung ab und ebensowenig von der Konzentration, auf welche das W. gebracht wurde, wahrscheinlich jedoch vom Druck oder der Temperatur. Das Mittel, welches bei dieser Zers. eine unterstützende Rolle spielt, ist Magnesia; das bei der Verdampfung im Kessel entstehende Ätzalkali ist den Metallteilen schädlich, u. nur in dieser Hinsicht können solche alkal. WW. Anlafs zu Störungen geben. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 428—31. 30/4. [29/3.] Glasgow.) BLOCH.

H. Clauditz, *Ein Beitrag zur quantitativen bakteriologischen Wasseruntersuchung.* Da sich in den Angaben, die RUATA (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **11**. 6 u. 7; C. **1904**. I. 833) über seine Methode zur quantitativen Keimbest. im W. gemacht hat,

einige noch unaufgeklärte Punkte befinden, so hat Vf. das Verf. nachgeprüft. Die dabei erlangten Beobachtungen haben zu weiteren praktischen Ergebnissen geführt, die Vf. in folgenden Sätzen zusammenfaſst: Es richtet sich der Grad der Verd. eines W. für die bakteriologische Unters. nach der Beschaffenheit des W. Hierbei ergeben dann die Platten das höchste Resultat, deren Kolonien man nach einer Beobachtungszeit von 15 Tagen direkt, event. unter Zuhilfenahme der Lupe zählen kann. Für die praktische Wasserdiagnose würde aber eine Beobachtungsdauer von ca. 4 Tagen genügen, um den Grad der Verunreinigung eines W. zu erkennen. Hierbei ist jedoch bei geeigneten Fällen die mkr. Plattenzählung der makroskopischen vorzuziehen, da mit dem Mikroskop auch die kleinen Kolonien gezählt werden, welche dem unbewaffneten Auge oder der Lupe entgehen. Je höhere Verdünnungen angewandt werden, desto gröſser wird die Zahl der für sie auf 1 ccm berechneten Kolonien. Jedoch sind derartig hohe Unterschiede zwischen schwachen und starken Verdünnungen, wie RUATA angibt, nicht zu erwarten. (Hygien. Rdsch. **14**. 605—70. 15/7. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

W. Haupt, *Methode zur Dampfdichtebestimmung durch Druckvermehrung und ihre Genauigkeitsgrenzen im Verhältnis zu den bekannten Methoden.* Die Methode, die Dampfdichte aus der Druckvermehrung, die eine gegebene Menge Dampf in einem gegebenen Volumen bei bekannter Temperatur hervorruft, ist wenig angewendet (zuletzt BLEIER u. KOHN 1899), u. ihre Genauigkeit wird sehr verschieden angegeben (1—4%). Die genaue Formel wird abgeleitet. Das Gas im Verbindungsrohre zwischen Ballon und Manometer kann andere Temperatur und Zus. haben als die Hauptmenge. Eine Vernachlässigung kann 1% Fehler verursachen, die gewöhnlichen Ablese- und Wägefehler 0,3%. — Der App., Manometer und Verdampfungsgefäſs mit Fallvorrichtung, wird genau beschrieben. Vf. bestimmt die Dampfdichten von Ä., Bzl., Toluol u. Chlf. bei 100° und findet 2,539, 2,725, 3,253 4,191 mit einem mittleren Fehler von 0,2%. Chlf. wird nach DUMAS, HOFMANN und nach V. MEYER im W.- u. Anilindampf untersucht. Die genannten Methoden haben eine etwas gröſsere Fehlergrenze, als die Messung aus der Druckvermehrung. Bei der Best. nach HOFMANN wird Hg-Napf und Barometer in den Heizmantel gesetzt. (Z. f. physik. Ch. **48**. 713—24. 12/7. [März.] Königsberg i/Pr. Mathem.-phys. Lab. der Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Pawlow und **D. Gerassimow**, *Über die jodometrische Bestimmung der hydrolytischen Zersetzung der Salze.* Es wurde die Rk. mit KJO_3 und KJ in $^1/_{100}$-n. Lsg. bei 0° verwandt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Die Methode wird eingeschränkt: 1. Durch die B. unl. Jodide und Jodate. — 2. Durch den Zerfall der Jodide höherer Oxydationsstufen unter Jodausscheidung. — 3. Durch die Möglichkeit einer Rk. zwischen Jod und dem Jodat, z. B. $5AgJO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 6HJO_3 + 5AgJ$. — 4. Durch die B. von Doppeljodiden (Komplexen).

Die Resultate der Unters. sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt und umfassen Salze der Basen aus der II., III. und IV. Gruppe. — Der hydrolytische Zerfall der verschiedenen Salze einer Base entspricht nicht immer der Stärke der salzbildenden Säure. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 566—72. 16/6. [9/4.] Moskau. Analyt. Lab. d. Techn. Hochschule.) LUTZ.

Giuseppe Testoni, *Über die Bestimmung von Wasser in Melasse.* Vf. empfiehlt folgendes innerhalb einer halben Stunde ausführbare Verf.: Zu genau 50 g Melasse fügt man in einem 400 ccm-Kolben 200 ccm Terpentinessenz und destilliert mit kleinem Kühler auf dem Öl- oder Sandbade. Das W. der Melasse wird mit dem

Terpentinöl mitgerissen; die ersten Tropfen gehen bei 90—95° über, das Thermometer steigt dann langsam auf 155—160° und bleibt dann stehen. Man fängt in graduierten Gefäfsen das Destillat auf, das sich alsbald deutlich in 2 Schichten trennt, und liest dann direkt den Gehalt der Melasse an W. ab. Die obere Schicht Terpentinöl wird noch geringe Mengen W. zurückhalten, weshalb man zweckmäfsig zu den Bestst. ein bei gewöhnlicher Temperatur mit W. gesättigtes Terpentinöl anwenden soll. Auch empfiehlt sich, gegen das Ende der Dest. den Kühler zum Übertreiben des W. etwas anzuwärmen. Die neue Methode liefert nach Vf. auch gegenüber dem Verf. des Erhitzens der Melasse im Ofen — 7—8 Stunden bei 105—110° — genauere Zahlen, da bei dieser letzteren Methode leicht zu hohe Werte infolge Verflüchtigung von Zersetzungsprodd. der N-haltigen Bestandteile der Melasse erhalten werden. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 366—69. Bologna. Chem. Lab. der Zölle.) ROTH-Breslau.

E. Pannain, *Über die quantitative Bestimmung der Persulfate.* Das aus seinen Salzen durch konz. KOH in Freiheit gesetzte Hydrazin reagiert lebhaft mit den Persulfaten unter Entw. von N gemäfs der Gleichung:

$$2K_2S_2O_8 + N_2H_4H_2SO_4 + 6KOH = 5K_2SO_4 + N_2 + 6H_2O.$$

Da die Menge des entwickelten N der des Persulfats entspricht, so läfst sich in dieser Weise auf die Best. des N im LUNGEschen Azotometer, in dessen äufserem Gefäfs sich Lsgg. von Persulfat und Hydrazinsalz, in dessen Innerem sich KOH befindet, die der Persulfate gründen. Vf. empfiehlt diese Methode als leicht und schnell ausführbar und höchst geeignet, z. B. zur Überwachung des elektrolytischen Darstellungsverf. der Persulfate. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 500—4. 24/6. [Februar.] Rom. Chem. Sanitätslab.) ROTH-Breslau.

Eugène Sellier, *Über die Bestimmung des Ammoniaks in pflanzlichen Produkten, insbesondere in der Rübe und den Produkten der Zuckerfabrikation und der Brennerei.* (Forts. von S. 63.) Unter Benutzung des ursprünglich von BOUSSINGAULT angewandten Verf. der Dest. im Vakuum ist Vf. zu brauchbaren Ergebnissen gelangt. Man erhält im allgemeinen eine vollständige Trennung des NH_3-N, wenn man die Probe in Ggw. von MgO bei 35—45° destilliert. Dabei werden die sauren Amide, wie Glutamin und Asparagin, nicht unter B. von NH_3-N zers. Erst über 60° tritt eine derartige Zers. ein. CaO vermag ebenfalls das NH_3 auszutreiben, zers. jedoch Glutamin schon merklich bei 36—40°, $BaCO_3$ und $Pb(OH)_2$ treiben das NH_3 schon unter gewöhnlichem Druck unvollständig aus, noch weniger im Vakuum bei niedriger Temperatur. Aufserdem greift $BaCO_3$ Glutamin stärker an als MgO, während seine Einw. auf Asparagin schwächer ist. Glutamin entbindet NH_3-N, wenn es nach dem Verf. von MÜNTZ mit Na_2CO_3 behandelt wird. Vf. schlägt demnach folgende Arbeitsweise vor: Man bereitet aus dem zu untersuchenden Prod. einen möglichst konz. wss. Auszug, wobei man am besten bei 50° digeriert, die Rk. nicht zu sauer werden läfst u. event. die S. durch etwas Na_2CO_3, doch nicht bis zur alkal. Rk. (gegen Phenolphtaleïn) abstumpft. Die Menge der vorhandenen organ. Substanz soll nicht 10—15 g, die des NH_3-N nicht 0,02 g übersteigen. Zu dem Digestionsprod. fügt man mindestens 2 g MgO, bringt das Vol. der Fl. auf etwa 200—250 ccm, gibt einige dg reine Vaseline zur Hintanhaltung des Schäumens zu und destilliert mindestens 45 Min. im Vakuum nicht über 50°. Die besten Bedingungen sind für jeden besonderen Fall zweckmäfsig durch einige Vorverss. zu ermitteln. (Forts. folgt.) (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 1115—26. 11/6.) MACH.

Osw. Brück, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums.* Vf. hält die von KETTLER (S. 259) vorgeschlagene Umwandlung des geglühten Ca-Oxalats in Sulfat vollständig überflüssig, da man mit Leichtigkeit das Glühprod. durch Einwerfen eines Stückchens Ammoniumcarbonat oder Zugabe von 1—2 Tropfen konz. Ammoniumcarbonatlsg. in $CaCO_3$ überführen kann, (MENSCHUTKIN, Lehrbuch d. anal. Chemie 3. Aufl. S. 302), und diese Methode die genausten Ergebnisse liefert. (Z. f. angew. Ch. **17**. 953—54. 8/7. [25/5.] Pardubitz.) WOY.

Ed. Mac-Kay Chace, *Die Anwendung von basischem Aluminiumacetat als Konservierungsmittel für Wurst.* Vf. hat in verschiedenen Proben importierter Wurst in Büchsen, die von 2 bestimmten (deutschen, der Ref.) Fabrikanten stammten (nie in geräucherter Wurst), Aluminium gefunden. Nach den Angaben der betreffenden Fabrikanten war basisches Aluminiumacetat in kleinen Mengen verwendet worden. Da Al in den normalen Aschenbestandteilen des Fleisches nicht enthalten ist, läfst sich der Nachweis leicht folgendermafsen führen: Ca. 25 g der zerkleinerten Wurst werden verascht, die Asche in konz. HCl gel., mit überschüssigem NaOH zum Sieden erhitzt, filtriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und Al mit NH_3 gefällt. Der Nd. wird auf der Kohle mit Kobaltnitrat geprüft. Am besten werden Platingefäfse verwendet. Zur quantitativen Best. wird die fein zerriebene Wurst, solange Gefahr für Spritzverluste vorhanden ist, über kleiner Flamme erhitzt, dann vollkommen verascht. Die Asche wird einige Zeit lang mit konz. HCl digeriert, filtriert, etwas ausgewaschen, Filter und Rückstand von neuem verascht und die Asche wie zuvor behandelt. Ein dann noch auf dem Filter verbleibender Rückstand mufs auf Al geprüft werden. Die vereinigten Filtrate werden mit NH_3 schwach alkalisch gemacht und $BaCl_2$ zugesetzt, bis kein Nd. mehr entsteht. Der Nd. wird abfiltriert, etwas ausgewaschen und in möglichst wenig HCl gelöst. Die Lsg. wird mit $BaCO_3$ gesättigt, KOH im Überschufs zugesetzt und einige Zeit lang digeriert. Dann wird das in Lsg. gegangene Ba durch Soda ausgefällt, der Nd. abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit HCl angesäuert und Al in der üblichen Weise bestimmt.

Die betreffenden Würste (400—450 g) wurden aus der Fl. (175—200 ccm), in der sie sich befanden, genommen und mit ihrer Schale zerrieben. Die Fl. wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand verascht und wie bei der Wurst auf Al geprüft. Bei einem Posten wurden 60—70 mg Al_2O_3 im Gesamtinhalt einer Büchse, bei zwei anderen Posten im Durchschnitt 175—200 mg pro Büchse gefunden.

Wenn die Fl. mit der zerriebenen Wurst in Berührung bleibt, so wird Al vom Fleisch vollkommen aufgenommen in Form einer Verb., die in sd. W. und sd. $^1/_{10}$-n. HCl unl., in einem Gemisch aus gleichen Teilen der stärksten HCl und W. nur wl. ist. Werden jedoch 50 g der fein zerriebenen Wurst mit 100 ccm 0,33%iger HCl und 0,1 g MERCKschen Pepsins 4 Stunden lang bei 40° digeriert, so ist in der Asche des Filtrats Al deutlich nachweisbar. Bei 12-stündigem Digerieren mit 200 ccm der gleichen Pepsinlsg. wurden im Filtrate in einem Falle 82,7, in einem anderen 70,3% der in 50 g Wurst enthaltenen Al-Menge gefunden. Da l. Al-Salze sowohl im Magen, wie im Darm verlangsamend auf die Verdauung einwirken, ist die Anwendung von Al-Salzen als Konservierungsmittel unstatthaft. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 662—65. Juni. [30/3.] U. S. Dept. of Agr. Food Lab.) ALEXANDER.

Stanley R. Benedict, *Einige Methoden zum Nachweis von Kobalt und Nickel.* Vf. gibt zwei Methoden an, von denen die eine zum Nachweis von Nickel allein, die andere zum Nachweis von Kobalt und Nickel dienen soll. Die erste Methode beruht auf der Tatsache, dafs bei Einw. von k. gesättigter Oxalsäurelsg. auf ein Gemisch von Nickelo- und Kobaltihydroxyd eine komplexe Kobaltioxalatverb. ent-

steht, die nur sehr langsam durch NaOH gefällt wird, während sich Ni als eine Nickeloverb. löst. Die Ausführung ist folgende: Die zu prüfende Lsg. wird mit überschüssigem Na_2O_2 behandelt und zum Sieden erhitzt (dabei wird Co, aber nicht Ni oxydiert, vgl. KASSNER, Arch. der Pharm. **232**. 226). Der entstandene Nd. wird abfiltriert und ausgewaschen, bis er vollkommen kalt geworden ist. Dann wird eine k. gesättigte Oxalsäurelsg. 2—3-mal durch das Filter fliefsen gelassen. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen Ferricyankaliumlsg. und dann mit wenig überschüssigem NaOH versetzt. Ist Ni zugegen, so wird es durch das Ferricyanid oxydiert, und es erscheint ein dicker, schwarzer Nd. von Nickelihydroxyd. Ist die Menge des Ni nur gering, so wird die Lsg. intensiv dunkel gefärbt. Auf diese Weise läfst sich in Co-Salzen, die nicht mehr als 2% Ni enthalten, Ni ohne Schwierigkeit nachweisen. Obgleich Ni keine der Kobaltioxalatverb. analoge Verb. bildet, ist die Oxydation mittels Brom- oder Chlorwassers nicht angebracht. Die fragliche Kobaltioxalatverb. ist noch nicht auf die beschriebene Weise, wohl aber durch Elektrolyse und durch andauernde Einw. von Kaliumtetroxalat auf Kobalthydroxyd dargestellt worden (KEHRMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 3101; **24**. 2324). Auf analoge Weise hat Vf. einige neue komplexe Salze anderer Metalle dargestellt, die später beschrieben werden.

Nach der zweiten Methode können Co und Ni sowohl einzeln, als auch nebeneinander auf einfache Weise nachgewiesen werden. Sie beruht darauf, dafs bei Einw. von überschüssigem NaOH auf eine Kobaltlsg. zunächst ein dunkelblauer Nd. entsteht, der gewöhnlich als ein basisches Salz angesehen wird. Ist Ni vollkommen abwesend, so verwandelt sich dieses Salz fast momentan in das normale hellrosa gefärbte Kobaltohydroxyd. Ist Ni zugegen, so wird die Farbänderung verzögert, und zwar um so länger, je gröfser die vorhandene Menge Ni ist. Auch Spuren Ni können auf diese Weise nachgewiesen werden, wenn zum Vergleich eine Ni-freie Kobaltsalzlsg. vorhanden ist. Diese Methode ist die empfindlichste und einfachste der bisher angegebenen Methoden zum Nachweis von Ni. Ausführungsform: Die Sulfide der beiden Metalle (die Anwesenheit fremder Metalle und Salze wirkt störend) werden in konz. HNO_3 gel., die Lsg. zur Trockne verdampft und der Rückstand in etwas W. gel. 3 ccm dieser Lsg. werden in einem Reagensglase mit 6—8 ccm 5-n. NaOH versetzt, das Glas mit dem Daumen verschlossen und stark geschüttelt. Ist Co im Überschufs, so ist der Nd. dunkelblau gefärbt, und bei Ggw. von sehr wenig Ni verändert sich die Farbe nicht sofort (innerhalb 4—5 Sekunden). Ist jedoch viel Ni zugegen, so wird die Farbänderung um eine halbe Stunde und länger verzögert, und die Färbung wird schliefslich nicht hellrosa, sondern schmutziggrau. Ist Ni vollkommen abwesend, so erfolgt die Farbänderung praktisch momentan. Ist Ni im Überschufs, so ist der Nd. nicht dunkelblau, sondern grün gefärbt, und die Grünfärbung hat einen um so stärker bläulichen Ton, je mehr Co zugegen ist. Ist Co vollkommen abwesend, so ist die Färbung blafsgrün und verändert sich beim Stehen nicht.

Bei den qualitativen Übungsanalysen in den Universitätslaboratorien, bei denen keine vollkommen Ni-freien Co-Salze verwendet werden, empfiehlt es sich, entweder Ni als abwesend ansehen zu lassen, wenn der Farbwechsel nicht mehr als um 1 Minute verzögert wird, oder durch Anwendung von 10- oder 15-n. NaOH die Empfindlichkeit der Rk. so weit herabzusetzen, dafs gewöhnliche Co-Salze praktisch keine Ni-Rk. geben. — Die Verzögerung des Farbwechsels beruht wahrscheinlich auf der B. eines Nickelkobaltits. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 695—700. Juni. [10/2.*] Univ. of Cincinnati. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Frederick Van Dyke Cruser und **Edmund H. Miller**, *Die Bestimmung von Molybdän in Stahl und stahlbildenden Legierungen.* Vff. haben vergleichende

Unterss. ausgeführt über die besten der zur Zeit gebräuchlichen Methoden zur Best. von Molybdän in Stahl und stahlbildenden Legierungen, um einerseits die Ursachen für die Abweichungen der verschiedenen Methoden zu ermitteln, und andererseits eine schnelle und genaue Methode auszuarbeiten, die weder durch die Verunreinigungen des Molybdänstahls (Si, P, S, Mn, Cu), noch durch die Metalle beeinflufst wird, die absichtlich dem Stahl zugesetzt werden (Wo, Cr), oder künftig zugesetzt werden könnten (U, V).

Für die Trennung von Fe und Mo gibt es zwei Methoden. Die gebräuchlichere beruht auf der Abscheidung des Fe als Ferrihydroxyd, die andere auf der Abscheidung des Mo als Molybdänsulfid. Für die Best. des Mo kommen hauptsächlich in Betracht: 1. Reduktion u. Titration mittels $KMnO_4$; 2. Fällung als Bleimolybdat; 3. Best. als Molydändisulfid. Unter Anwendung reiner Lsgg. bei Abwesenheit in Ggw. von V, W, U, Cr wurden untersucht: 1. Trennung des Mo vom Fe durch Fällung als Mo_2S_3 mittels H_2S unter Druck u Titration mittels $KMnO_4$. — 2. Trennung des Fe vom Mo durch Fällung als $Fe(OH)_3$ mittels NaOH u. Titration des Mo mit $KMnO_4$. — 3. Trennung des Fe vom Mo durch NH_3 ohne Aussieden des überschüssigen NH_3 und Titration mit $KMnO_4$. — 4. Trennung des Fe vom Mo durch NaOH und Fällung des Mo als $PbMoO_4$. Dabei wurden folgende Resultate erhalten: 1. Mo kann aus saurer Fe enthaltender Lsg. vollkommen mittels H_2S unter Druck ausgefällt werden. Der Nd. ist etwas durch Fe verunreinigt, das wahrscheinlich mechanisch zurückgehalten wird und nicht ausgewaschen werden kann. Dieses Fe mufs deshalb durch NH_3 entfernt werden. Diese Trennungsmethode ist genauer, als die auf der Anwendung von NaOH oder NH_3 beruhende. — 2. Sowohl bei Anwendung von NaOH, wie von NH_3 werden zu hohe Resultate für Mo erhalten, infolge der B. von Ferrimolybdat, das in einem geringen Überschufs des Alkalis löslich ist. — 3. Die Trennung des Fe vom Mo ist vollständiger bei Anwendung von NaOH, als bei Anwendung von NH_3. — 4. Wird bei der Trennung des Fe vom Mo das überschüssige NH_3 durch Aussieden entfernt, so steigt die Menge des als Ferrimolybdat gefällten Mo mit dem Verhältnisse Fe : Mo. Ist dieses Verhältnis gleich 50 : 1, so wird praktisch alles Mo mit Fe gefällt. — 5. Die Best. des Mo durch Fällen mittels Bleiacetat und Wägen als Bleimolybdat ist ebenso genau, wie die Methode der Reduktion und Titration mittels $KMnO_4$, ist aber zeitraubender. Die Titration ist deshalb vorzuziehen. — 6. Sind V, U, Wo zugegen, so können sie durch NaOH oder NH_3 nicht vom Mo getrennt werden, und diese Methoden sind dann unbrauchbar. — 7. Bei der Trennung von Fe und Mo durch Fällung mittels H_2S unter Druck bleiben V und U in Lsg. und stören deshalb nicht, Wo kann durch Zusatz von 3—4 g Weinsäure in Lsg. gehalten werden. — 8. Cr stört bei keiner Methode, doch können bei der H_2S-Methode genauere Resultate erhalten werden. — 9. Die Sulfidfällung und die Best. durch Reduktion und Titration mit $KMnO_4$ geben nicht nur genaue Resultate, sondern haben den grofsen Vorzug, dafs keinerlei in Stahlen, Ferromolybdän oder Molybdänmetall enthaltende Beimengungen die Genauigkeit der Resultate beeinflussen.

Auf Grund dieser Resultate wurde die folgende Methode ausgearbeitet:

Für Molybdänstahl. Ca. 1 g Späne werden allmählich in einer Porzellankasserole in 80 ccm „Säuregemisch“ (500 ccm konz. HNO_3, 150 ccm konz. H_2SO_4, 1500 ccm W.) gelöst, bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen eingedampft, nach dem Abkühlen 50 ccm h. W. zugesetzt und durch Kochen die Salze in Lsg. gebracht. Die Lsg. wird in eine Druckflasche (die gewöhnlichen Magnesiumcitratflaschen von 350 ccm Inhalt) übertragen, 6 ccm konz. H_2SO_4 und so viel W. zugesetzt, bis das Volumen der Lsg. ca. 200 ccm beträgt. Dann wird ein sehr schneller H_2S-Strom durchgeleitet, bis sich der Nd. abscheidet, die Flasche geschlossen und im Wasserbade 1—2 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt der

Flasche in ein Becherglas gegossen, die Flasche ausgespült, der Nd. durch einen GOOCHschen Tiegel abfiltriert und mit verd. H_2SO_4 (1 : 50), die mit H_2S gesättigt worden ist, ausgewaschen. Nd. und Asbest werden mit einem Glasstabe in eine kleine Kasserole gebracht, der Tiegel mit W. ausgespült, 5 ccm konz. HNO_3 und 10 ccm konz. H_2SO_4 zugesetzt und eingedampft, bis SO_3-Dämpfe in reichlicher Menge auftreten, während Luft durch die Lsg. geblasen wird. Nach dem Abkühlen werden 50 ccm W. u. dann NH_3 im Überschufs zugesetzt, Asbest u. etwas $Fe(OH)_3$ abfiltriert, mit h. W. ausgewaschen, das Filtrat angesäuert, durch einen Reduktor fliefsen gelassen und mit $KMnO_4$ unter gleichen Bedingungen, wie bei Einstellung der $KMnO_4$-Lsg. titriert.

Für Ferromolybdän. 4—5 g Ferromolybdän werden in 180—200 ccm „Säuregemisch" gelöst, die Lsg. in eine 1 l-Mefsflasche übertragen u. nach dem Abkühlen auf 1 l verdünnt. 50 oder 100 ccm dieser Lsg. werden bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen eingedampft und weiter in der oben beschriebenen Weise verfahren.

Für Molybdänmetall. 2—3 g Metall werden in „Säuregemisch" gel., konz. HCl zugesetzt und eine Zeitlang erwärmt. Nach dem Verdünnen mit W. wird in eine 1 l-Flasche filtriert, das Filter verascht, die Asche im Platintiegel mit HNO_3 bei möglichst niedriger Temperatur abgeraucht und der Rückstand mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen. Die Schmelze wird in h. W. gelöst, der Lsg. in der Flasche zugefügt und zur Marke aufgefüllt. 50 ccm dieser Lsg. werden in der beschriebenen Weise eingeengt und weiter behandelt.

Wolfram scheidet sich, falls es zugegen ist, teilweise als Wo_2O_3 aus, wenn die Lsg. bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen eingedampft wird. Seine Anwesenheit wird folgendermafsen nachgewiesen. Die Ausscheidung wird in NH_3 gelöst, mit konz. HCl angesäuert, konz. salzsaure Stannochloridlsg. u. dann Ammonium- oder Kaliumthiocyanat zugesetzt. Wo gibt tiefgrüne, Mo unter gleichen Bedingungen tiefrote Färbung.

Wo_2O_3 ist, entgegen den Angaben vieler Autoren, in Säuren ziemlich löslich. Ist Wo zugegen, so werden nach dem Auflösen des Stahles im „Säuregemisch" und dem Abrauchen der Lsg. 50 ccm h. W. u. 5 g Weinsäure zugesetzt, zum Sd. erhitzt, in die Druckflasche filtriert und der Rückstand mit h. W. ausgewaschen. Der Rückstand wird in die Kasserole zurückgebracht und die Behandlung mit „Säuregemisch" und Weinsäure wiederholt. Bei der Titration mit $KMnO_4$ wurde entsprechend den Angaben von MILLER u. FRANK (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 919; C. **1903**. II. 1213) verfahren: Länge der nicht amalgamierten Zinksäule (20—30 Maschen pro qcm) 15 Zoll, Durchgangszeit 6 Minuten, Temperatur 70—75°, Volumen der Lsg. 200—250 ccm, Säuregehalt 10 ccm konz. H_2SO_4, Titration unmittelbar nach dem Durchgang durch den Reduktor. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 675—95. Juni [4/3.] Columbia Univ. Quantitative Lab.) ALEXANDER.

André Kling und **Marcel Viard**, *Unterscheidung der primären, sekundären und tertiären Alkohole der Fettreihe.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 783—87. 5/7. — C. **1904**. II. 154.) DÜSTERBEHN.

Augustus H. Gill und **Stephen N. Mason**, *Der Nachweis von Mineralöl in destillierten Fettoleinen.* In der Wollindustrie werden zum Reinigen, Einfetten und Walken grofse Mengen von Seife und Öl verwendet, die aus den Abwässern durch Mineralsäuren wieder abgeschieden werden. Die erhaltene Fettmasse („recovered grease" oder „dégras") wird besonders in England in der Weise verarbeitet, dafs sie der Dest. unterworfen und in verschiedene Fraktionen zerlegt wird. Die erste Fraktion („first distilled grease") wird entweder nochmals fraktioniert oder durch direkte Pressung in ein festes „Stearin" und ein fl. „Oleïn" zerlegt. Der Name

„Oleïn“ bezieht sich, obgleich das Prod. Ölsäure enthält, nicht auf die chem. Zus., sondern dient nur zur Unterscheidung von dem festen „Stearin“. Diese destillierten Fettoleïne sind allgemein als „wool oils“ bekannt. Die Zus. dieser Oleïne ist sehr verschieden von der Zus. der Fette, aus denen sie dargestellt worden sind. Sie enthalten neben verseifbaren Anteilen (neutrale Fette und Fettsäuren) unverseifbare Anteile, und zwar: Cholesterin, Isocholesterin andere höhere für Wollfett charakteristischen Alkohole und KW-stoffe, die durch Spaltung der Fette bei der Dest. entstehen, z. B.: $C_{15}H_{31}CO_2C_{16}H_{33} = C_{15}H_{31}CO_2H + C_{16}H_{32}$. Diese KW-stoffe gleichen den in Mineralölen enthaltenen so vollkommen, daſs sich der Nachweis von Mineralöl in Fettoleïnen nur schwer führen läſst. Vff. haben diese KW-stoffe aus Fettoleïnen von bekannter Reinheit isoliert (die Alkohole wurden aus den unverseifbaren Anteilen durch Essigsäureanhydrid entfernt) und Bromzahlen (bestimmt nach Mc Ilhiney, Journ. Americ. Chem. Soc. **21**. 1084; C. **1900**. I. 377), optische Drehung und DD., mit denen von Mineralölen verglichen, die als Wollöle benutzt zu werden pflegen. Vff. fanden: 1. Die Bromzahlen, und zwar besonders die Additionszahlen der KW-stoffe aus reinen Oleïnen sind bedeutend höher, als die der Mineralöl-KW-stoffe (Additionszahlen der ersteren 13,8—28,8, Gesamtbromzahlen 21,8—57,2; bei letzteren 4,4—5,9 und 16,9—21,3). — 2. Die dest. Oleïn-KW-stoffe sind optisch aktiv und geben eine Drehung (bestimmt in verd. Ölen, auf reine Öle berechnet) von 16—18°, während die Mineralöle inaktiv sind oder nur eine geringe Drehung (1—2°) geben. — 3. Die Brechungsindizes der Mineralöle sind niedriger, als bei den Oleïn-KW-stoffen. — 4. Die Fluoreszenz der Mineralöle ist in der Regel blau, bei den Oleïn-KW-stoffen dagegen grün. Vff. sind mit weiteren Unterss. über die Oleïn-KW-stoffe beschäftigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 665—71. Juni. [6/4.] Massachusetts Institute of Technology.) Alexander.

P. Lindner, *Eine einfache, leicht ausführbare Methode zur Orientierung über den Eiweiſsgehalt der Gerste mit Hilfe der Pappenheimschen Triacidlösung.* Vf. bestätigt die Pepperschen Angaben (vergl. Wchschr. f. Brauerei **20**. Heft 29) über die Färbung des Gerstenquerschnittes und fügt als besonders auffällige Tatsache hinzu, daſs die Aleuronschicht auſserordentlich indifferent gegen die Farblösung sich verhält, daſs dagegen die unmittelbar darunter befindliche Schicht des Reserveeiweiſses sich intensiv rot färbt, während die Stärkekörner hell bleiben. Als hauptsächlichster Sitz des sich rot färbenden Eiweiſsanteils sind bei den untersuchten Gersten die unter der Aleuronschicht befindlichen Schichten anzusehen u. zwar besonders die in der Nähe der Furche, also in den polsterförmigen Anschwellungen gelegenen. Vf. gibt an, in welcher Weise man eine als eiweiſsreich verdächtige Gerste mittels der Pappenheimschen Triacidlsg. analysiert und empfiehlt, bei Ankauf der Gersten neben der chemischen Analyse auch die anatomische und Färbungsanalyse anzuwenden. (Wchschr. f. Brauerei. **21**. 397—438. 2/7. Berlin. Botan. Lab. der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei.) Volland.

E. Kremers und **I. W. Brandel**, *Die Bestimmung des Citrals in ätherischen Ölen.* Zur Prüfung der Reinheit eines Citronenöls reicht die Bestimmung des Citrals nicht aus, da möglicherweise anderweitige Verfälschungen durch Zugabe von Limongrasöl, das 75% Citral enthält, verdeckt werden können. Gleichwohl bleibt die Citralbest. von groſser Bedeutung. Leider ist sie gerade für Citronenöl noch nicht bis zu der wünschenswerten Genauigkeit ausgebildet. Vff. geben eine Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten auf dem Gebiete der Citralbest. in Citronenöl. Die Disulfitmethode leidet daran, daſs Citral als ungesättigter Aldehyd je nach den Versuchsbedingungen nicht nur 1 Mol. $NaHSO_3$ addieren kann, ferner, daſs das gleichzeitig vorhandene Citronellol an der Absorption teilnimmt. Schlieſslich

ist die Löslichkeit der vorhandenen Terpene in der Disulfitlsg. eine derartig wechselnde, dafs sich hierfür eine Korrektur nicht anbringen läfst. Verwendet man aber sehr verd. Lsgg. von Na-Disulfit, so ist die Löslichkeit der Terpene, insbesondere des Limonens praktisch gleich Null und zu vernachlässigen, wie Vff. an einigen Versuchsreihen zeigen. Sie verfahren daher so, dafs sie 5 ccm Öl in dem bekannten Fläschchen mit graduiertem Halse mit 25 ccm 80% $NaHSO_3$-Lsg. $^1/_2$ Stunde lang in einem Wasserbade von 60° unter zeitweisem Schütteln behandeln, dann abkühlen, allmählich unter jedesmaligem Schütteln mit W. verdünnen, bis die Flasche gefüllt ist, und dann erst ablesen.

Die von BURGESS und CHILD (J. Soc. Chem. Ind. **20**. 1176; C. **1902**. I. 352) angegebene Na-Disulfitmethode der Citralbest. im Citronenöl gibt bis auf 0,2% richtige Werte. Die genanten glauben, dafs der Citralgehalt im Citronenöl näher an 4% läge, als 7—8% betrüge, wie meist angenommen wird. Die Na-Sulfitmethode in der SADTLERschen Ausführung, Titration der bei Umsetzung mit neutralem Na-Sulfit gebildeten Lauge, gibt auch in der Hand Ungeübter recht gute Zahlen. Dagegen erwies sich die Phenylhydrazinmethode von BENEDICT und STRACHE (Monatshefte f. Chemie **14**. 270) als wenig befriedigend, ebenso die GARNETTsche Methode der Reduktion des Citrals zu Geraniol mit nachfolgender Acetylierung. Die von PARRY benutzte Kondensationsmethode des Citrals mit Cyanessigsäure hatte SCHIMMEL & Co. zu hohe Zahlen gegeben, BURGESS u. CHILD, verwerfen sie wegen der ganz schlechten Meniskusb. Die WALTHERsche Hydroxylaminmethode (Pharm. Centr.-H. **40**. 621; C. **99**. II. 942) soll nach SCHIMMEL & Co. zu hohe, nach BURGESS und CHILD aber sehr gute Zahlen im Citronenöl geben. Die Best. des Citrals als Citryl-β-Naphtocinchoninsäure nach DOEBNER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 1888; C. **98**. II. 482) ist infolge von Nebenrk. nicht anwendbar. (Pharmaceut. Review **22**. 15—24. Jan. und 72—80. Febr.) WOY.

Technische Chemie.

Ferd. Fischer, *Die Kraftquellen der Industrie Deutschlands.* Vf. skizziert in seinem auf der Mannheimer Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker gehaltenen Vortrage die der Industrie Deutschlands zur Verfügung stehenden Kraftquellen und deren Ausnutzung. (Z. f. angew. Ch. **17**. 945—48. 8/7. [1/6.].) WOY.

E. H. S. Bailey, *Vorkommen von Mangan im Schlamm von Wasserleitungsröhren.* Vf. hat den Schlamm in den Wasserleitungsröhren der Stadt Hutchinson (Arkansas) untersucht, der zuweilen in solchen Mengen auftritt, dafs er zu Verstopfungen der Leitungen führt. Durch Ausspülen kann dieser Schlamm nicht entfernt werden. Die erdfarbige, leicht zerreibliche M. enthält nach dem Trocknen bei 100° in Prozenten: SiO_2 9,25, Fe_2O_3 13,00, Al_2O_3 3,02, Mn_2O_3 45,20, ZnO 5,94, CaO 0,48, CuO 0,66, BaO 0,11, W. 7,59, Veraschungsverlust minus W. 13,67. Aufserdem sind Spuren von Cr_2O_3, MgO, P_2O_5, CO_2, SO_3, NH_3 und organische Substanz zugegen. Die lufttrockne Substanz enthält 29,79% W. Das W., das zur Zeit der Unters. durch die Röhren geleitet wurde, enthielt im l nur 0,0014 g Mn. Vf. weist auf die Ähnlichkeit in der Zus. dieses Schlammes mit dem „Wad" genannten Mineral hin, das gleichfalls fast nur aus Oxyden besteht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 714—15. Juni 1904. [30/12.* 1903.] Lawrence. Univ. of Kansas.) ALEXANDER.

A. Goldberg, *Über einige Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern, bezw. aus verunreinigtem Kesseldampf (Brucit, dichtes Zinkoxyd, Stein und Schlamm aus ebendemselben Kessel) und die Veränderung von zur Speisung verwendeten natürlichen*

Wässern im Dampfkessel. Vf. hat mehrfach ähnliche silbergraue Abscheidungen beobachtet, wie sie SCHREIBER (Chem.-Ztg. **27**. 327; C. **1903**. I. 1100) beschrieben hat, und die in der Hauptsache Mg-Hydroxyd in der brucitischen Modifikation sind. Bei verhältnismäfsig hohem SiO_2-Gehalt eines weichem, bezw. weniger hartem Speisew. neigt die Magnesia im Kessel zur B. wasserhaltiger Silikate. Ein nach dem Zinkreinigungsverf. behandeltes W. hatte einen dichten, derben Kesselstein geliefert, der 93,20% ZnO enthielt. In einem Falle wurden aus drei mit demselben natürlichen und ungereinigten W. von 4,4 Härte gespeisten Kesseln Kesselstein und Kesselschlamm je gesondert untersucht. Ersterer bestand stets zur Hauptsache aus Gips, während SiO_2, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ und MgO bei weitem reichlicher in den Schlamm übergangen waren. Auch war der Stein ärmer an organischer Substanz als der Schlamm, so dafs auch hier die Beobachtungen von ROTHSTEIN (Mitteil. aus d. Praxis d. Dampfkessel- u. Dampfmasch.-Betriebs **22**. 25) volle Bestätigung findet. Für W. jedoch, welche die Magnesia zum Teil als Chlorid, im wesentlichen aber als zur B. von Magnesiumhydroxyd weniger geneigtes Sulfat enthalten und frei oder fast frei von Carbonat sind, dürfte eine Anreicherung der Magnesia im Schlamm nicht zu erwarten sein. In zwei Fällen wurde das Verhalten von zwei ungereinigten Speisevw. im Kessel verfolgt. Das eine enthielt bei 11,4° Gesamthärte im Liter: 0,0939 g CaO, 0,0143 g MgO, 0,0968 g SO_3, 0,0216 g Cl, nach etwa 18facher Konzentration als Kesselw. 0,1102 g CaO, 0,0086 g MgO, 0,1708 g SO_3, 0,3960 g Cl. Das andere hatte 0,0897 g CaO, 0,0274 g MgO, 0,0436 g SO_3, 0,3414 g und nach etwa 11facher Konzentration im Kesselw. 0,0465 g CaO, 0,0041 g MgO, 0,2291 g SO_3, 3,9820 g Cl. In beiden WW., ist im Kessel verhältnismäfsig mehr MgO als CaO entfernt worden. WW., welche die Magnesia aber ausschliefslich oder vorwiegend als Chlorid, Nitrat oder Sulfat u. auch nur wenig oder gar keinen kohlensauren Kalk enthalten, werden dagegen infolge ihrer Konzentration im Kessel im allgemeinen eine Änderung des Kalkmagnesiaverhältnisses im entgegengesetzten Sinne erwarten lassen. So zeigte ein W. mit 0,0527 g CaO, 0,0226 g MgO, 0,0768 g SO_3 und 0,0338 g Cl, 0,0011 g CO_2 nach etwa 26facher Konzentration 0,2415 g CaO, 0,4815 g MgO, 0,2575 g SO_3, 0,8835 g Cl. (Chem.-Ztg. **28**. 639—42. 6/7. Chemnitz. Chem.-Lab. d. Techn. Staatslehranstalten.) WOY.

K. Reusch, *Industrie der Mineralsäuren, der Soda und des Chlorkalkes.* Bericht über das Jahr 1903. (Chem.-Ztg. **28**. 419—23. 30/4.) WOY.

Theodor Meyer, *Oblong- und Tangentialkammer.* HARTMANN und BENKER machen bei ihrem Vergleich (Z. f. angew. Ch. **17**. 554; C. **1904**. I. 1582) den logischen Fehler, Tangential- und Oblongkammer unter verschiedenen Bedingungen miteinander zu vergleichen. Wenn auch bei ihrer Kammerkonstruktion eine Gaszirkulation nach der ABRAHAMschen Theorie eintreten wird, so bezweifelt Vf. doch, ob diese Strömungen so kräftig sind, um von merklichem Einfluſs auf den Kammerprozeſs werden zu können, zumal Luft ein sehr schlechter Wärmeleiter ist. Eine bessere Konstruktion als Vfs. Wasserrohrkühlung ist bisher noch nicht geboten worden. Nach Vfs. Ansicht stellt der Ersatz der Oblongkammer durch die Tangentialkammer unter allen Umständen einen technischen Fortschritt dar. (Z. f. angew. Ch. **17**. 926—29. 1/7.) WOY.

J. C. Maxwell Garnett, *Farben in Metallgläsern und in Metallhäutchen.* Auszug aus einer übersichtlichen Darst. der diesbezüglichen neueren Forschungsresultate. (Proc. Royal Soc. London **73**. 443—45. 22/6. [19/4.].) MITTASCH.

G. Giusti, *Über die Gegenwart von Blei in den Glasuren von Porzellanschalen*

und -tiegeln. Bei Unterss. über das Verhalten von Nahrungsmitteln beim Kochen oder Aufbewahren in innen mit Bleiglasuren versehenem irdenem Geschirr fand Vf. stets beim Einäschern der betreffenden bleifreien Substanzen in Porzellangefäßen Blei. Es ergab sich, daß sämtliche Porzellangefäße in der Glasur Blei enthielten u. abgaben. In Platingefäßen wurde bei Abwesenheit von Blei in den betreffenden Nahrungsmitteln beim Einäschern derselben auch kein Blei gefunden. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 352—57. [27/4.] Siena.) ROTH-Breslau.

Karl Hampke, *Künstliche Düngemittel.* Vf. berichtet über die Fabrikation künstlicher Düngemittel in Deutschland. (Handbuch der Wirtschaftskunde Deutschlands **3**. 550—54. Posen.) VOLLAND.

Paul Rohland, *Über einige Härtungsvorgänge.* Vf. hält die Lsg. des Problems der Härtung eines festen Stoffs für so weit angebahnt, daß ein allgemeiner Grundsatz aufgestellt werden kann. So verschiedene Stoffe wie *Stahl*, *Portlandzement*, *Ultramarin*, *Schwerspat*, haben doch einen gemeinsamen Zustand, dem sie die Härtung verdanken, daß sich nämlich in ihnen ein Körper in verd. fester Lsg. befindet, so daß also nicht nur ein mechanisches Gemisch, sondern eine gegenseitige molekulare Durchdringung der Komponenten vorliegt. Beim Stahl ist der Kohlenstoff, beim Portlandzement und den natürlichen Zementen freier Ätzkalk, beim Ultramin Na_2O, in fester verd. Lsg. vorhanden. Auch Bariumsulfat läßt sich, wie Vf. gefunden hat, durch Zusatz von 1—2% gewisser Stoffe härten.

Bezüglich der Härtung eines Stoffes stellt Vf. das Prinzip auf, daß sie erfolgen kann, sobald die Möglichkeit der B. einer verd. festen Lsg. gegeben ist, meist auf pyrochemischem Wege, häufig in jenem eigentümlichen zwischen der festen und fl. Formart liegenden Zustande der Sinterung. Der härtende Bestandteil, der sich in gel. Zustande befindet, wirkt nur bis zu einem gewissen maximalen Prozentsatze härtend. (Chem.-Ztg. **28**. 569—71. 15/6.) WOY.

Léon Guillet, *Neue Untersuchungen über die Zementation der gewöhnlichen und spezieller Stahlsorten.* Das Absinken der Eindringungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs in den Stahl bei Verwendung von $C + K_2CO_3$ als Zementierungsmittel hat seinen Grund nicht in einem Stickstoffverlust, der die Cyanidbildung erschwert, sondern in der Flüchtigkeit des Alkalisalzes. Bei Verwendung von $C + BaCO_3$ sinkt die Geschwindigkeit nicht ab. Vf. bestimmt die Geschwindigkeit, mit der C bei gleicher Temperatur, dem gleichen Zementierungsmittel in der gleichen Zeit in verschiedene Stahlsorten eindringt. Mn, Cr, W., Mb, die im Zementit partiell an die Stelle des Fe treten, beschleunigen die Zementation, Ni, Ti, Si, Al, Sn, die im Fe gelöst sind, verlangsamen sie. Stahlsorten, die mehr als 5% Si oder 7% Al enthalten, zementieren sich überhaupt nicht mehr. Diese Stahlsorten lassen beim Lösen allen C als Graphit ausfallen. Eisen kann sich auch bei gewöhnlicher Temperatur zementieren. Ein bei 1200° während 8 Stunden äußerlich zementierter Stab aus γ-Eisen gibt laut Analyse deutlich Kohlenstoff an die inneren Partien ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1600—2. 20/6.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Besson, *Über einige vergleichende Diffusionsversuche.* Mit Hilfe eines kleinen App. wurde unter möglichster Anlehnung an die Fabriksarbeit die Einw. verschiedener Zusätze zu den Auslaugeww. studiert. Zugabe von NH_3 (0,25—0,5‰) wirkte nachteilig, reines Trimethylamin günstig, während unreines NH_3-haltiges wieder die nachteiligen Wirkungen des NH_3 zeigte. Bei Anwendung von Bisulfiten (von Na, Ca und Al) und freier SO_2 waren die saturierten Säfte stets weniger gefärbt, Reinheit und Aschegehalt ziemlich unverändert, doch trüben sich die Säfte beim Ein-

dampfen und müssen daher stärker inkrustierend wirken. Bei einer Maximalgabe von 0,4—0,5 g SO_2 auf 1 l ist eine bemerkenswerte Inversion nicht zu befürchten. Auch Oxalsäure (1 g auf 1 kg Schnitzel) bewirkt kaum Inversion. Die Neutralität ist daher keine unerläßliche Bedingung zur Erzielung reiner Säfte. Pulverisierte Kreide vermindert, $NaHCO_3$ erhöht die Reinheit und den Salzquotient in geringem Grade. Alkal. Zusätze, wie Kalk, Soda oder Na-Aluminat, erzeugen die gleichen Wirkungen wie NH_3. Ähnlich wirkt Na_2O_2, während Cl- oder Br-W. Reinheit u. Salzquotient günstig beeinflussen. Kaliumpercarbonat (1 g auf 1 l) wirkt kaum ein, Permanganat (0,25 g auf 1 l) setzt Reinheit u. Salzquotient herab. Durch O_2, bezw. H_2 (während der Diffusion hindurchgeleitet) wurde die Reinheit der saturierten Säfte erhöht, während CO_2 die Reinheit der rohen u. der saturierten Säfte deutlich herabsetzte. Die Gase wirken auch auf die Farbe der Säfte sehr merklich ein. Einige Verss. mit gefrorenen Rüben sollen wiederholt werden, da die Ergebnisse nicht genügend beweiskräftig erschienen. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 1126—33. 11/6.) MACH.

A. Besson, *Über den Mechanismus der Desinkrustation beim Eindampfen in Gegenwart von Aluminiumlegierungen.* Vf. zeigt, daſs die beim Eindampfen der *Zuckersäfte* entstehenden inkrustierenden Ndd., die nach seinen Unterss. im wesentlichen von Kalksilikaten gebildet werden, durch Anwendung einer nach seinen Angaben hergestellten Al-Legierung (1 g auf 1 hl) in eine Form übergeführt werden, in der sie nicht mehr schleimig sind, sondern körnig u. nicht mehr anhaftend auftreten. Die Desinkrustation vollzieht sich durch die chemische Einw. des aus Al entstehenden $Al_2(OH)_6$ auf das Kalksilikat, das in ein körniges Ca-Al-Silikat verwandelt wird. Indes müssen die Säfte eine genügende Alkalität besitzen, um das das Metall einhüllende Al_2O_3 zu lösen, das sich dann später mit fortschreitender Konzentration niederschlägt. Da jedoch vielfach die Anwendung einer solchen Alkalität verworfen wird, hat Vf. nach anderen hierfür geeigneten Mitteln gesucht (s. nachst. Ref.). Die Al-Legierung (2—4 g auf 1 hl Saft von 30° Bé.) hat sich bei der Schwefelung der Sirupe und Abläufe in einigen Fabriken sehr gut bewährt. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 1133—36. 11/6.) MACH.

A. Besson, *Über die Desinkrustation mit Hilfe von Aluminiumoxyd und Aluminiumverbindungen* (s. vorst. Ref.). Von den geprüften Al-Verbb. erwiesen sich als brauchbar die leicht zersetzlichen Salze, wie das Acetat, Formiat u. das Bisulfit. Für die Praxis läſst sich am besten das Bisulfit verwenden. Die Behandlung der Säfte der zweiten Saturation, auf die Vf. näher eingeht, gestaltet sich sehr einfach; es wird mit diesem Verf. nicht nur die Inkrustation unterdrückt, sondern auch eine Entfärbung und Reinigung der Sirupe erzielt. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 1136—37. 11/6.) MACH.

H. Rüdiger, *Die Spiritus- und Spirituspräparateindustrie.* Bericht über das Jahr 1903. (Die Chem. Ind. **27**. 340—51. 1/7. 416—27. 15/7. Frankfurt a. O.) VOLLAND.

H. Seyffert, *Beobachtungen über Bier und Metalle.* (Vergl. C. SELLENSCHEIDT Wchschr. f. Brauerei **21**. 144; C. **1904**. I. 1465 und H. SCHÖNFELD, Wchschr. f. Brauerei **21**. 133; C. **1904**. I. 1465.) Vf. hat durch genaue Unterss. festgestellt, daſs Bier niemals mit *Eisen* in Berührung kommen darf, und auch *Kupfer* und *Messing* möglichst fern zu halten sind. *Versinntes Eisen*, das so häufig zu Bierfiltern etc. Verwendung findet, ist unbedingt zu verwerfen, da es im Bier intensive Zinn- u. Eisentrübungen verursacht. Nur gut *versinntes Kupfer* oder Messing sind zulässig, obgleich auch diese Zinntrübungen hervorrufen können, falls die betreffenden

verzinnten Filterteile nicht mindestens 24 Stdn. lang mit Bierrestern vorbehandelt werden. Der dadurch gebildete Überzug schützt vor weiterer Trübung u. darf daher beim Reinigen der betreffenden Filterteile nicht entfernt werden. — Was den *chemischen Nachweis der Zinntrübung* anbelangt, so macht Vf. 1000 g des betreffenden Bieres mit Na_2CO_3 schwach alkalisch und erwärmt auf ca. 60°. Die hierbei entstandene flockige Fällung wird auf ein Filter gebracht, getrocknet und verascht. Es scheint, daſs auf diese Weise das Zinn quantitativ ausgefällt wird. Durch Verss. wurde festgestellt, daſs der durch Zinnchlorid im Biere hervorgerufene Nd. aus Sn, Phosphorsäure und Eiweiſs besteht, und nimmt Vf. an, daſs der auf dem Zinn in Berührung mit Bier sich bildende, vor weiterer Zinntrübung schützende, feine Überzug eine ähnliche Zus. hat. Wahrscheinlich sind diejenigen Biere, die viel durch Zinnchlorid fällbare Proteïnsubstanzen enthalten, besonders empfänglich für Zinntrübungen. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 398—400. 2/7. St. Petersburg. Lab. der Kalinkinbrauerei.) VOLLAND.

Siegmund Kapff, *Die Farbenindustrie.* Vf. berichtet über die Geschichte der natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffe und der mineralischen anorganischen Farbstoffe und schlieſslich über die wirtschaftskundliche Würdigung der Farbenindustrie. (Handbuch der Wirtschaftskunde Deutschlands **3**. 509—28. Aachen.) VOLLAND.

A. Tixier, *Studien über die Lacke.* Die Industrie und Technik der Lacke wird nach Vf. von dem „Gesetz der beschränkten Lösungsmittel" beherrscht, d. h. für jede Substanz, die in einer Fl. l., in einer anderen mit dieser in jedem Verhältnis mischbaren Fl. unl. ist, gibt es eine bestimmte Mischung, die ein Minimum an dem Lösungsmittel enthält, das notwendig ist, um die Substanz in Lsg. zu halten. Unterhalb dieses Verhältnisses tritt Abscheidung des gel. Körpers ein, und zwar um so vollständiger, je gröſser die Menge des Nichtlösungsmittels ist. In dieser Weise betrachtet Vf. die Lacke, die er je nach ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel in vollkommene und unvollkommene Lacke, bezw. Unterabteilungen einteilt. Als Lösungsmittel für Copale empfiehlt Vf. das *Terpineol*, $C_{10}H_{18}O$, D^{15}. 0,939—0,940, Kp. 218°, Refraktionsindex bei 20° 1,48084, sodann schildert er die Eigenschaften der Harze, die Best. ihrer Konstanten (D., Einw. auf das polarisierte Licht, Säure-, Verseifungs-, Ätherzahl), ihr Verhalten gegen Lösungsmittel, besonders gegen *Terpineol-Toluol*, und gegen Wärme. In einer Tabelle stellt Vf. die Konstanten von den verschiedensten Harzen — *Bernstein*, *Damerara-*, *Zansibar-*, *Madagaskar-*, *Kauri-*, *Sydney-*, *Benguela-*, *Brasil-*, *Sierra Leone-*, *Guayana-*, *Angola-*, *Congo-*, *Niger-*, *Benin-*, *Manila-* und *Dammarharzen* — zusammen und weist darauf hin, wie unter demselben Namen im Handel sich Prodd. der verschiedensten Zus. befinden. Bei der Best. des F. unterscheidet Vf. 3 Phasen: a) Erweichung, b) Durchsichtigwerden und c) Zers., Phasen, die bis zu 100° auseinander liegen können. Sodann bespricht Vf. das Verhalten der Harze bei der Dest. Beim technischen Schmelzen der Harze entsteht das zu ihrer Löslichkeitsmachung nötige Lösungsmittel durch B. von oxydierten Derivaten, die mit dem Terpineol Analogien zeigen. Dieselben besitzen wie dieses wohl eine tertiäre Gruppe : COH, die durch zu starkes Erwärmen leicht zerstört wird. Deshalb geben zu lange gekochte Harze schlecht trocknende Lacke. Schlieſslich bespricht Vf. noch die Analyse der Harze und Lacke, über die weitere Mitteilungen folgen werden. (Mon. scient. [4] **18**. 413 bis 421. Juni.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 12k. Nr. 153358 vom 24/2. 1903. [7/7. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 150551 vom 13/1. 1903; vgl. C. **1904**. I. 1113.)

Groſsmann's Cyanide Patents Syndicate lim., Harpurhey-Manchester, *Verfahren zur Herstellung von Blausäure, bezw. Cyaniden aus Ferrocyaniden.* Bei weiterer Bearbeitung des Verf. des Hauptpat. hat sich ergeben, daſs auſser Alkalilauge auch Alkalicarbonatlsgg. unter gleichzeitiger Mitwirkung von Luft eine quantitative Umwandlung des Ferrocyaneisensalzes (*Everittsalzes*) in Ferrocyanidsalz herbeiführen. Kocht man nämlich das durch Zers. von Ferrocyanidsalz mit einer Mineralsäure gebildete unl. Ferrocyaneisensalz mit einer Lsg. von Alkalicarbonat unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft im Überschuſs, so wird die unl. Cyanverb. in kurzer Zeit quantitativ in Ferrocyanidsalz übergeführt. Hierbei bildet sich stets rotes Eisenoxyd. Zur Zers. des Ferrocyaneisensalzes unter Mitwirkung von Luft im Überschuſs bedarf man nur wenig mehr als die äquivalente Menge an Alkalicarbonat.

Kl. 12n. Nr. 152227 vom 30/7. 1903. [5/7. 1904].

Henrik Sjögern, Arlöf (Schweden), *Apparat zur elektrolytischen Gewinnung der Hydroxyde von Schwermetallen.* Bei diesem hauptsächlich zur Gewinnung der Metallhydroxyde aus den entsprechenden, als Anode dienenden Metallen geeigneten App. soll das primär gebildete Reaktionsprod. der weiteren Einw. der Elektrolyse möglichst entzogen und so der Eintritt unerwünschter sekundärer Rkk. vermieden werden. Zu dem Ende sind in die Seiten eines Kastens senkrechte, nicht ganz bis zum Boden reichende Zwischenwände aus isolierendem Material eingesetzt, wodurch Abteilungen, sog. Halbzellen, entstehen, die die Zirkulation des bei der Elektrolyse gebildeten Salzes und so das Eintreten unerwünschter sekundärer Rkk. an den Kathoden, die s. zwischen den 0,5—1 cm in die sog. Halbzellen hineinragenden Anoden genau über den Scheidewänden angeordnet sind, verhindern. Um z. B. *Bleihydroxyd* mittels dieses App. zu erzeugen, wird das ganze Gefäſs mit einer Lsg. (15%) von *Natriumacetat* gefüllt und mit Bleielektroden bei einer Stromdichte von 0,6—1,0 Amp. pro qdm Elektrodenfläche elektrolysiert. Es bildet sich *Bleiacetat*, das sich teilweise sofort mit der gleichzeitig gebildeten Lauge umsetzt und teilweise dicht an der Anode zu Boden sinkt. Dabei kommt das Salz in die sog. Halbzellen, deren Scheidewände verhindern, daſs es wieder nach oben und dadurch zwischen die Elektroden kommt. Durch langsames Ablassen der unteren Schichten von unten während der Elektrolyse und Nachfüllen frischen Elektrolyts von oben werden auch die unteren Teile genügend alkal., und wird dadurch die Ausfällung des Bleisalzes befördert. Die Lauge verbreitet sich zwar im Gegensatz zu dem Bleisalz leicht in der Fl., hat aber die Neigung, mit den Wasserstoffblasen nach oben zu steigen. Da das gebildete Bleisalz überhaupt nicht mehr mit der Kathode in Berührung kommt, wird die Entstehung des so lästigen Bleischwammes auf den Kathoden vermieden.

Kl. 12q. Nr. 153123 vom 4/8. 1900. [30/6. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 150982 vom 15/5. 1900; vgl. C. **1904**. I. 1235.)

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung der Aminophenolsulfosäure* ($OH : NH_2 : SO_3H = 1 : 4 : 5$). Bei dem Verf. des Hauptpat. verläuft

die Einw. des Alkalis auf die *Nitroacetylmetanilsäure* in der Weise, daſs die Acetaminogruppe vollständig, die Sulfogruppe aber zum Teil durch Hydroxyl ersetzt wird, so daſs neben der entsprechenden Nitrophenolsulfosäure noch Nitroresorcin gebildet wird. Es wurde nun gefunden, daſs man die Einw. des Alkalis auf die Nitroacetylmetanilsäure auch derartig gestalten kann, daſs man in der Hauptsache stets nur eins der genannten Reaktionsprodd. erhält. Kocht man nämlich die Nitroacetylmetanilsäure mit einer konz. Sodalsg. oder verd. Natronlauge am Rückflufskühler einige Zeit, so bleibt die Rk. bei der Abspaltung der Acetaminogruppe stehen, und man erhält fast ausschliefslich die *Nitrophenolsulfosäure*, während die B. von *Nitroresorcin* vermieden wird.

Kl. 12q. Nr. 153193 vom 24/8. 1902. [30/6. 1904].

E. Knoevenagel, Heidelberg, *Verfahren zur Gewinnung von Salzen n-dialkylierter Aminomethansulfosäuren*. Auf Grund der Beobachtung, daſs *oxymethansulfosaure Salze* (*Formaldehydbisulfite*) sich nicht nur mit primären Aminen, sondern auch mit sekundären umsetzen lassen, gelangt man leicht zu *n-dialkylaminomethansulfosauren Salzen*, indem man beispielsweise zwecks Darst. von *n-phenylmetnylaminomethansulfosaurem Natrium* in die Mischung von 75 Tln. Formaldehyd (40%) u. 275 Tln. Natriumbisulfitlsg. (40° Bé.) (oder der äquivalenten Menge einer anderen Bisulfitlsg.) unter Erwärmen 107 Tle. Monomethylanilin einrührt. Nach kurzer Zeit wird das Methylanilin gelöst zum phenylmethylaminomethansulfosauren Natrium. Das Methylanilin kann ohne wesentliche Änderung des Verf. durch andere sekundäre Basen sowohl der aromatischen als auch der aliphatischen Reihe, wie Äthylanilin, Benzylanilin, Diäthylamin, Piperidin etc. ersetzt werden. Die so erhaltenen n-dialkylaminomethansulfosauren Salze sind wasserlöslich und in A. mehr oder weniger wl. bis unl. Sie kristallisieren aus W. oder verd. A. Durch Alkalien u. teilweise auch durch Erhitzen mit W. werden daraus die Amine zurückgewonnen. Durch Cyanmetalle können sie in *n-Dialkylaminoacetonitrile* übergeführt werden.

Kl. 12q. Nr. 153194 vom 9/7. 1903. [1/7. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 152175 vom 22/11. 1902; vgl. C. **1904**. II. 167.)

R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Chlorderivaten der nicht färbenden β-Oxyanthrachinone*. Es hat sich ergeben, daſs das in der Mitte zwischen den nur β- und den nur α-Hydroxylgruppen enthaltenden Oxyanthrachinonen stehende *1,7-Dioxyanthrachinon*, da es auch eine β-Hydroxylgruppe enthält, ebenfalls imstande ist, in alkal. Lsg. Chlor aufzunehmen; der Einfluſs der in α-Stellung befindlichen Hydroxylgruppe macht sich aber insofern bemerkbar, als, entgegen den reinen β-Oxyanthrachinonen, welche zwei und mehr Chloratome alkal. aufzunehmen vermögen, unter gleichen Umständen nur ein Atom Chlor substituiert wird. Der Chloreintritt erfolgt auch hier in die β-Stellung. Das entstehende *Chlor-1,7-dioxyanthrachinon* bildet deshalb mit den aromatischen Aminen keine blauen Wollfarbstoffe; es stellt ein wichtiges Ausgangsmaterial für Farbstoffe dar, welche infolge des Chlorgehaltes lebhaftere Nuancen als die analogen chlorfreien Verbb. geben und dieselben in Bezug auf Echtheit übertreffen. Das neue Chlor-1,7-dioxyanthrachinon ist in h. A. und Eg. sehr stark l., zll. in Ä. und Essigäther, swl. in Bzl., unl. in überschüssiger Kalkmilch. Beim Erhitzen erleidet die Substanz unter Schmelzen und teilweiser Sublimation Zers., indem Chlorwasserstoff entweicht. Die Chlorierung selbst wird in der für die β-Oxyanthrachinone beschriebenen Weise vorgenommen.

Kl. 12q. Nr. 153195 vom 1/10. 1903. [30/6. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur*

Darstellung einer Chlor-1,8-dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure. Eine *Chlor-1,8-dioxynaphtalin-3,6-disulfosäure* wird erhalten, wenn man *1,8-Dioxynaphtalindisulfosäure* (*Chromotropsäure*) mit unterchloriger S., bezw. Hypochloriten oder Chlorkalklsg. behandelt. Nach dem Umkristallisieren stellt die neue S. einen farblosen, kristallinischen Körper dar; die mit Diazoverbb. daraus erhaltenen Azofarbstoffe sind in der Nuance teilweise erheblich blauer als die entsprechenden aus der nicht chlorierten Säure.

Kl. 40c. Nr. 152989 vom 19/6. 1902. [30/6. 1904].

Hans Mennicke, Hattersheim, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von chemisch reinem und kristallinisch-kompaktem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen jeder Art bei gleichseitiger Ausfällung der in Lösung gegangenen Fremdmetalle.* Um ein reines, kristallinisch-kompaktes Zinn aus zinnhaltigen Stoffen aller Art, z. B. Weifsblech abfällen in der üblichen Weise durch elektrolytische Raffination zu gewinnen, wird ein auf mindestens 50° erwärmter, sich ständig regenerierender neutraler Elektrolyt, der neben Zinnchlorid, Chlorammonium und anderen Ammoniaksalzen auch organische Säuren oder deren Ammoniaksalze enthält, die unter Entw. von Kohlensäure zerfallen, in Verb. mit einem filterähnlich wirkenden Diaphragma verwendet, das aus Blechen jalousienartig zusammengebaut ist. An den Jalousieblechen sind nach unten ragende Lamellen in spitzen Winkeln befestigt, die als Prall- und Stauflächen für die im Elektrolyten gebildeten unl. Salze dienen.

Bibliographie.

Oppenheimer, C., Grundrifs der anorganischen Chemie. 3. Auflage. Leipzig 1904. 8. Leinenband. Mark 3,50.

Grundrifs der organischen Chemie. 3. Auflage. 1902. 136 SS. Leinenband. Mark 2,40.

Rideal, S., Disinfection and the Preservation of Food. With account of chemical substances used as antiseptics and preservatives. London 1904. roy. 8. 506 pg. cloth. Mark 16.

Schmidt, G. C., Die Kathodenstrahlen. Braunschweig 1904. 8. VII und 120 SS. mit 50 Holzschnitten. Mark 3.

Schreiber, G., Grundrifs der allgemeinen Warenkunde. Leipzig 1904. gr. 8. 490 SS. mit 4 kolorierten Tafeln. Leinenband. Mark 6,50.

Ssiwolobow, A., Die Kunst der Färberei. Teil II: Das Bleichen, Färben u. Bedrucken der Baumwollengarne, der Baumwolle u. anderer Stoffe aus Pflanzenfasern. (Russisch.) St. Petersburg 1904. 8. mit 103 Abbildungen. Mark 8.

Valenta, E., Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. Band I: Das Papier, seine Herstellung, Eigenschaften, Prüfung etc. Halle 1904. gr. 8. mit 120 Abbildungen. Mark 9.

Winkler, O., Die Trockengehaltsbestimmung der Papierfaserstoffe (Ermittlung des Wassergehaltes) nebst Umrechnungstabellen. Grundsätze und Methoden der Papierprüfungsanstalt in Leipzig. 2., vervollständigte Ausgabe. Leipzig 1904. gr. 8. 32 SS. mit Abbildungen. Gebunden. Mark 3.

Schlufs der Redaktion: den 25. Juli 1904.

Ingle, H. 504.
Istscherekow, W. 559.
Johannissien, A. 536.
Joseph, A. F. 529.
Kalle & Co. 574.
Kapff, S. 573.
Kauffmann, H. 516. 522.
Kayser, R. 546.
Khotinsky, E. 532.
Kling, A. 567.
Knoevenagel, E. 575.
Kob, E. 491.
Kohlmann, P. 522.
Korndörfer, G. 516.
Kostanecki, St. v. 538. 539. 540.
Kremers, E. 568.
Kropf, F. 545.
Lane-Claypon, J. E. 548
Langheld, K. 528.
Last, E. 529.
Lauth, Ch. 528.
Le Sueur, H. R. 509.
Lichtenfelt, H. 549.
Liebermann, C. 541. 543.
Lindenbaum, S. 541.
Lindner, P. 568.
Loeb, J. 548.
Löhnis, F. 560.
Loew, O. 550.
London, E. S. 549.
Long, G. 531.
Lüning, O. 510.
Mac Collum, E. V. 542.
Mac Coy, H. 490.
Mac-Kay Chace, E. 564.
Mackenzie, J. E. 529.
Marckwald, W. 508.
Martin, L. de St. 558.
Mason, St. N. 567.
Medwedew, A. 548.
Mennicke, H. 576.
Meyer, C. 489.
Meyer, J. 520.
Meyer, Th. 570.
Meyerhoffer, W. 496.
Miller, E. H. 565.
Mohr, E. 517.
Müller, F. 547.
Müller, G. H. 528.
Müller, W. J. 501.
Naõum, Ph. 522.
Nernst, W. 498.
Ott, A. 547.
Palazzo, F. C. 537.
Pannain, E. 563.
Passerini, N. 554.
Patterson, Th. St. 512.
Pawlow, W. 562.
Pellat, H. 494.
Pictet, A. 531. 532.
Pozzi-Escot, E. 489.
Prjanischnikow, D. 554
Ramsay, W. 499. 504.
Reuter, F. 528.
Reusch, K. 570.
Rohland, P. 571.
Rudorf, G. 515.
Rudstein, S. 531.
Rüdiger, H. 572.
Russe, F. W. 530.
Saal, O. 426. 527.
Sachs, F. 518.
Salvioni, E. 495.
Sand, J. 498. 499.
Sautermeister, C. 532.
Schiß, R. 551.
Schleifenbaum, O. 539.
Schryver, S. B. 548.
Scott, A. 499.
Sellier, E. 563.
Seyffert, H. 572.
Silberrad, O. 512.
Sjögern, H. 574.
Smith, W. R. 500.
Soddy, F. 499.
Solvay, E. 494.
Stein, H. 552.
Steinmann, A. 531.
Štěpánek, I. O. 548.
Stevens, H. P. 534.
Stobbe, H. 522. 523.
Stollé, R. 534. 535. 536. 537.
Szabrański, W. 540.
Tatlock, R. R. 561.
Telesnin, L. 550.
Testoni, G. 562.
Thoms, H. 524. 525.
Thomsen, J. 496.
Thomson, R. T. 561.
Tilden, W. A. 524.
Tixier, A. 573.
Tommasi, D. 492.
Trillat, A. 504.
Tröger, J. 510.
Tschirch, A. 526. 527.
Van Dyke Cruser, F. 565.
Vaubel, W. 491.
Veitch, F. P. 559.
Viard, M. 567.
Vigier, V. v. 523.
Villard, P. 494.
Waliaschko, N. 530.
Walther, R. von 556.
Warunis, Th. St. 518.
Wedekind, R. & Co. 575.
Weiss, O. 549.
Winkler, W. 551.
Winterstein, E. 546.
Zilwa, L. A. E. De 547.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 1. August 1904.

121. L. 16325. **Chlorate und Perchlorate**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —. Pierre Lederlin, Chedde, Frankr. 17/1. 1902.

12o. B. 31460. **Harzartiges Kondensationsprodukt**, Verfahren zur Herstellung eines dem Schellack ähnlichen — aus Phenol und Formaldehydlösung. Louis Blumer, Zwickau i. S. 12/4. 1902.

12p. B. 35129. **8-Aminotheophyllin**, Verfahren zur Darstellung von — und dessen Alkyl- oder Arylderivaten. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 1/9. 1903.

12p. B. 35130. **Paraxanthin**, Verfahren zur Darstellung von 8-Aminoderivaten des —; Zus. z. Anm. B. 35129. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim. 1/9. 1903.

12q. B. 34085. **ω-Sulfomethylverbindungen aromatischer Amine**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 3/4. 1903.

12q. F. 13940. **Nitroderivate der Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 18/3. 1901.

12q. F. 17979. **Oxyanthrachinonmethyläther**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co, Elberfeld. 7/9. 1903.

12q. F. 18848. **1,4-Diaminoanthrachinon bzw. 1,4,5,8-Tetraminoanthrachinon**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 7/5. 1904.

18a. A. 10751. **Erze**, Verfahren, feinkörnige oder beim Erhitzen feinkörnig werdende — verhüttungsfähig zu machen. Akt.-Ges. für Chemische Industrie, Gelsenkirchen. 22/2. 1904.

22a. B. 30564. **Disazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer —; Zus. z. Pat. 150373. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 11/12. 1901.

Klasse:

22a. B. 36422. **o-Oxyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer —; Zus. z. Anm. B. 35826. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 12/12. 1903.

22e. U. 2394. **Indigo**, Verfahren zum Reinigen von —. Dr. Gustav Ullmann, Aachen. 16/11. 1903.

29b. B. 33608. **Pottaschelösung**, Apparat zur Gewinnung von — aus roher Wolle; Zus. z. Anm. B. 31577. F. Bernhardt, Leisnig in Sachsen. 20/11. 1902.

85c. K. 26049. **Feste Stoffe**, Vorrichtung zur Abscheidung — aus Abwässern u. dgl. unter gleichzeitiger Trennung derselben nach ihrem spezifischen Gewicht. Christoph Kremer, Gross-Lichterfelde-Ost. 28/9. 1903.

4. August 1904.

121. B. 33659. **Salz- und Schwefelsäure**, Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung und Trennung von — aus schwefliger Säure, Chlor und Wasser. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 16/2. 1903.

121. C. 11794. **Salz- und Schwefelsäure**, Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung und Trennung von — aus schwefliger Säure, Chlor u. Wasser; Zus. z. Anm. B. 33659. Consortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg. 2/6. 1903.

121. S. 16610. **Oxyde des Stickstoffs**, Verfahren zur Darstellung von — aus Stickstoff-Sauerstoffgemischen mittels eines zwischen Metallelektroden erzeugten elektrischen Lichtbogens. Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg. 21/6. 1902.

12o. M. 22948. **Saponin**, Verfahren zur Darstellung eines ungiftigen — aus Rinde, Blättern, Zweigen und Wurzeln von Bulnesia Sarmienti und Guajacum officinale. Fa. E. Merck, Darmstadt. 12/2. 1903.

Klasse:

12q. D. 13441. **Hydrazokörper**, Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von —; Zus. z. Anm. D. 12816. Friedrich Darmstädter, Darmstadt. 14/3. 1903.

12q. F. 13912. **Halogenderivate**, Verfahren zur Darstellung von — sekundärer Alkylaminoanthrachinone. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9/8. 1901.

26a. H. 30443. **Wassergas**, Verfahren zur Herstellung von — oder Mischgas in ununterbrochenem Betriebe. Gustav Horn, Braunschweig. 1/5. 1903.

26a. N. 6431. **Leucht- und Heizgas**, Verfahren zur

Klasse:

Herstellung eines ölgasartigen — aus Steinkohle und Gasöl. Ed. Neumann, Rossweln. 11/11. 1902.

85a. D. 12988. **Wasser**, Verfahren, den Eisengehalt des — durch Lüftung und Filtration in einem Strome auszuscheiden. Desenise & Jacobi, Akt.-Ges., Hamburg-Borgfelde. 24/10. 1902.

89c. M. 23719. **Zuckerhaltige Säfte**, Apparat zur elektrolytischen Reinigung von —. Martin Hocker Miller, David Huether, Dr. Arthur Hamilton Hough, Alexander Mc Neill und Dr. Richard Fisher, Wiarton, Canada. 25/6. 1902.

Alleinige Inseraten-Annahme bei,

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

Chemische Laboratorien

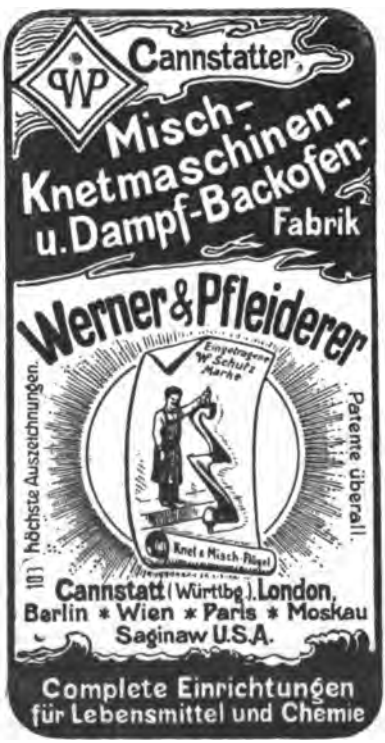
aller wissenschaftlichen und Industriezweige

richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.



R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 Mark.

Wer liefert

Ia. Hektographenmasse

und Tinte für Wiederverkauf?

Offerten unter **Chiffre B 4333 Y** an **Haasenstein & Vogler, Bern** (Schweiz).

Der Inhaber des deutschen Patentes No. 124985, betreffend:

„Verfahren zur Gewinnung von Albumosen, Peptonen und anderen stickstoffhaltig. Körpern aus Hefe"

ist bereit, dieses Patent zu verkaufen oder darauf Lizenz zu erteilen. Etwaige Interessenten belieben sich an untenstehende Adresse zu wenden. **Patentanwälte A. du Bois-Reymond, Max Wagner u. G. Lemke, Berlin NW. 6, Luisenstr. 21**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

Nr. 7. S. 577—628.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Kob (E.), Spritzröhren 577.
Vigreux (H.), Excelsiorkühler u. Excelsiordestillationsaufsatz 577.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Kahlbaum (G. W. A.), Änderung des spez. Gewichtes beim Drahtziehen 578.
Reinganum (M.), Molekulargewichtsbestst. aus der Dampfdichte 578.
Dunstan (A. E.) und Jemmet (W. H. C.), Viskosität von Flüssigkeitsgemischen 579.
Beck (K.), Best. der relativen inneren Reibung von Fll. 579.
Wehnelt (A.), Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbb. 580.
Pellat (H.), Kathodenstrahlen und Magnetofriktion 581.
Seitz (W.), Best. der Intensität der β-Strahlen, sowie einige Messungen ihrer Absorbierbarkeit 581.
Van Aubel (E.), Brechungsindex von Lsgg. 582.
Blondlot (R.), Neue Methode, n-Strahlen und ähnliches zu beobachten 582.
Jouguet (E.), Explosionswelle 582.
Lemoult (P.), Verbrennungswärme S-haltiger organ. Verbb. Halogenderivv. 582.
Braeuning (H.), Geschwindigkeit d. Fermentrkk. bei Zusatz chemisch indiff. Stoffe 583.

Anorganische Chemie.

Guggenheimer (S.), Ionisation bei der Ozonbildung 583.
Jacquerod (A.) u. Pintza (A.), D.D. von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff 583.
Berthelot, Umwandlungswärme des kristallinischen, schwarzen Antimonsulfids in gefälltes, orangefarbenes Sulfid 583.
Bernini (A.), Einfluß der Temperatur auf die elektr. Leitfähigkeit des Kaliums 584.
Gossner (B.), $SO_4KH—SO_4(NH_4)H$, ein isotrimorphes Salzpaar 584.
Stibing (L.), Kristallform von Cer- und Lanthanaluminium 584.
Müller (W. J.) und Königsberger (J.), Reflexionsvermögen von passivem Eisen 584.
Van Dijk (G.) und Kunst (J.), Best. des elektrochem. Äquivalents des Silbers 584.
Liesegang (R. E.), Optische Eigenschaften entwickelt. Lippmannscher Emulsionen 585.

Organische Chemie.

Archibald (E. H.) und MacIntosh (D.), Basische Eigenschaften des Sauerstoffs. Additionsverbb. der Halogenwasserstoffsäuren mit organischen Verbb. und die höheren Valenzen des Sauerstoffs 585.

Körber, Verhalten des Formaldehyds gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln 585.

Haller (A.) und March (F.), Kondensation des Glykolbromacetins mit den Acetessigestern und Acetondicarbonsäureestern 586.

Jungfleisch (E.), Spaltung der Gärungsmilchsäure in ihre optisch aktiven Komponenten 586.

Hamonet (J. L.), Synthese des Pentamethylenglykols, $HO(CH_2)_5OH$, des Pimelinsäurenitrils und der Pimelinsäure 587.

Blanc (G.), Neue Synthese der α,α-Dimethyladipinsäure 587.

Inouye (K.), V. einer Lävulinsäure bildenden Atomgruppe in Nukleïnsäuren 587.

Bouveault (L.) und Wahl (A.), Rkk. der α,β-Diketobuttersäureester. Einw. v. Phenylhydrazin 588.

Ofner (R.), Einw. von Benzylphenylhydrazin auf Zucker 588.

Berthelot, Auflösung und Polymerisation des Cyans 589.

Willgerodt (C.) und Brand (L.), Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbb. des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzols 589.

Brenans (P.), Jodverbb., erhalten mit Hilfe des m-Nitranilins 590.

Wedekind (E.) und Oberheide (F.), Die Isomeriefrage in der Reihe der asymmetrischen Tolylammoniumsalze 590.

v. Braun (J.), Cyanbenzolsulfamide primärer Basen 592.

Béhal und Tiffeneau, Phenoläther mit Pseudoallylkette $C(CH_3):CH_2$ 593.

Fosse (R.), Einw. einer Spur eines Salzes oder Ätzalkalis auf das Diphenylcarbonat 593.

Koller (G.), Wechselwirkung zwischen Phtalsäureanhydrid und aromat. Diaminen 593.

Berend (L.) u. Heymann (F.), Spaltungsprodd. des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters 594.

Forster (M. O.), Isonitrosokampfer 596.

Haensel (H.), Äth. Öle 598.

Hetper (J.) und Marchlewski (L.), Blutfarbstoff. Formel des Hämins 598.

Béis (C.), Einw. der gemischten Organomagnesiumverbb. auf Phtalimid und Phenylphtalimid 599.

Stollé (R.) und Zinsser (G.), Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure in heterocyklische Verbb. 599.

Stollé (R.) u. Gutmann (L.), Überführung der Isobuttersäure in heterocyklische Verbb. 600.

Stollé (R.) und Schätzlein (Ch.), Überführung des sek.-symm. Laurinsäurehydrazids in β,β_1-Diazolabkömmlinge 601.

Stollé (R.) und Dellschaft (F. H.), Dipentadekylfurodiazol und Dipentadekylthiodiazol 601.

Stollé (R.) und Gutmann (L.), Seleno-$(b,b_1$-)diazole 601.

Blaise (E. E.) und Gault (H.), Unterss. in der Pyranreihe 602.

Physiologische Chemie.

Rivière (G.) u. Bailhache (G.), Ggw. von Hydrochinon im Birnbaum 602.

Villard (J.), Angebliches Chlorophyll der Seide 602.

Gonnermann (M.), Rübeninvertase 603.

Hafner (B.), Invertin der Hefe 603.

Issajew (W.), Hefenkatalase 603.

Nicloux (M.), Mechanismus der Einw. des Cytoplasmas (Lipaseïdin) im keimenden Samen 603.

Power (F. B.) u. Gornall (F. H.), Bestandteile der Chaulmoograsamen 603. — Konstitution der Chaulmoograsäure 604.

Gautier (A.) u. Clausmann (P.), Herkunft des normalen Arsens beim Menschen aus den Nahrungsmitteln 604.

Abderhalden (E.), Bergell (P.) u. Dörpinghaus (Th.), Die „Kohlehydratgruppe" des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins 605.

Langstein (L.), Die Kohlehydratgruppe des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins 605.

Petersen (F.), Elektrischer Widerstand der Milch 606.

Madsen (Th.) und Walbum (L.), Toxine und Antitoxine des Ricins u. Antiricins 606.

Jones (W.), Selbstverdauung von Nukleoproteïden 607.

Neubauer (O.) und Falta (W.), Schicksal einiger aromat. SS. bei der Alkaptonurie 607.

Mayer (P.), Verhalten der Diaminopropionsäure im Tierkörper 608.

Pharmazeutische Chemie.

Umbach (Th.), Akremninseife als Mittel gegen die Bleivergiftungsgefahr 608.

Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 608.

Enell (H.), Prüfung von Bromsalzen 608.

Agrikulturchemie.

Hall (A. D.), Mechanische Bodenanalyse und Zus. der dabei entstehenden Fraktionen 609. — Wirkung der fortgesetzten Anwendung von Natriumnitrat auf die Konstitution des Bodens 609.

Haselhoff (E.) und Mach (F.), Hafer 609.

Mensio (C.) und Somma (U.), Destillierte Weintrester 610.

Mineralogische und geologische Chemie.

Van Eyk (C.), Methode, um Kristalle aus Legierungen abzuscheiden 610.

Zemiatčenski (P.), Orthoklas- u. Mikroklinkristalle im Brauneisenstein und Hydrogoethit 610.

Grünling (F.), Hessenbergit (Sideroxen) 610.
Nordenskjöld (J.), Triplit 611.
Tenow (O.), Mineralführender Albitpegmatit von Stripåsen in Westmanland 611.
Beekman (E. H. M.), Verhalten von Disthen und Sillimanit bei hohen Temperaturen 611.
Rosicky (V.), Böhmischer Anthophyllit 611.
Kovář (F.), Berichte aus dem Laboratorium der böhmisch-slavischen Handelsakademie in Prag 611.
Krejčí (A.), Piseker Mineralien. Topas 612.
Kovář (F.), Meerschaum 612.
Duparc (L.) und Hornung (Th.), Uralitisation 612.
Schmidt (C.) u. Preiswerk (H.), Erzlagerstätten von Cala, Castillo de las Guardas und Aznalcollar in der Sierra Morena 612.
Zeitlin (A. G.), Erzlagerstätten des Berges Dryschra in Abchasien 613.
Duparc (L.) und Pearce (F.), Garewait, ein neues basisches Ganggestein aus dem Nordural 613.
Barvíř (H. L.), Chemische Verhältnisse einiger Gesteine von Eule 613.
Schneider (L.), Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb 613.

Analytische Chemie.

Bortolotti (C.), Schlämmapparat Vinassa zur Bodenanalyse 614.
Pfeiffer (O.), Eplosionspipette mit Wasserfüllung 614.
Gray (Th.) u. Robertson (J. G.), Vergleich verschiedener Kalorimeter 614.
Ceruti (L), Schwefel des Handels. Nachw. und Best. von Verunreinigungen und Verfälschungen 615.
Schaak (M. F.), Best. von Borsäure 615.
Roberto (U.) u. Roncali (F.), Anwendung von Hydrazinsulfat bei der Best. von oxydierenden Substanzen 616.
Manganbest. in Erzen 616.
Corradi (R.), Maßanalytische Best. von Quecksilberdichlorid in Ätzsublimatpastillen 617.
Perkin (F. M.) u. Prebble (W. C.), Elektrochemische Analyse des Goldes 617.
Henriet (H.), Atmosph. Formaldehyd 618.
Buisson (M.), Dextrose und Lävulose, ihre Berechnung 618.
Simon (O.) und Lohrisch (H.), Quantitative Zellulosebest. in Nahrungsmitteln und Fäces 618.
Madella (C.), Bestst. der inneren Reibung der Milch 618.
Reiss (F.), Prinzipien des Nachw. eines Wasserzusatzes zur Milch 618.
Graefe (E.), Ungleichmäßigkeit des Stearingehaltes in Kompositionskerzen 619.
Pozzi (Z.), Nachw. der Rhodanwasserstoffsäure im Harn 619.

Technische Chemie.

Thomason (W.), Verflüchtigung von Bleioxyd aus Bleiglasuren in die Atmosphäre einer Porzellankapsel 619. — Darstellung von Bleiglasuren von niederer Löslichkeit 619.
Garros (F.), Neue Ergebnisse, gewonnen an Porzellanen und verschiedenen keramischen Prodd. 620.
Canaris jr. (C.), Hochofenschlacke und Zement im Lichte der Zulkowskischen Theorie 620.
Mathesius, Entstehung der Schlacken in hüttenmännischen Prozessen; ihre Konstitution und industrielle Verwertung 621.
Hudson (O. F.) und Kidner (J. N.), Verglasen gewisser Arten von siliciumhaltigen Roheisen und seine Ursache 622.
Kellermann (F.), Verhüttung von Zinkerzen 622.
Torkar (A.), Verarbeitung schwefel-, arsen- und antimonhaltiger Kupfererze, sowie Fahlerze ohne Brennstoffzusatz 622.
Kroupa (G.), Einfluß der Verunreinigungen auf die physikalischen Eigenschaften des Kupfers 622.
Merz (M.), Zugutemachung stark schlammbildender und im Nebengestein äußerst fein eingesprengter Gold-Selen-Silbererze 623.
Namias (R.), Bäder für Galvanostegie 623.
Werner-Kues, Anwendung der Reinhefe in Melassebrennereien und die Verarbeitung von Melasseschlempe auf Dünger 624.
Perciabosco (F.), Entfärbung und Entsäuerung der Olivenkernöle (Sulfuröle) 624.
Semlitsch (A.), Verkokung der Braunkohle im Zsiltale in Ungarn 624.
Lortet und Hugounenq, Analyse des in Urnen von Maherpra enthaltenen Natrons 624.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von α-substituierten Geraniolen 624*. — Darst. eines alkoholllöslichen Acetylderivats der Zellulose 625*.
Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Darst. von Indoxylsäure und Indoxyl 625*.
Boehringer (C. F.) & Söhne, Darst. von 8-Xanthincarbonsäuren 625*. — Darst. von 7¹,8-Dichlorkaffeïn 626*.
Manhardt (A.), Darst. einer Legierung aus Al, Sn, Sb, Cu und Mg 626*.
Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Darst. homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen 626*.
Benemann (W.), Entzuckern von Zuckerabläufen und Gewinnung von Viehfutter 626*.

Bibliographie 627.

Namenregister.

Abderhalden, E. 605.
Archibald, E. H. 585.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 625.
Bailhache, G. 602.
Barvíř, H. L. 613.
Beck, K. 579.
Beekman, E. H. M. 611.
Béhal 593.
Béis, C. 599.
Benemann, W. 626.
Berend, L. 594.
Bergell, P. 605.
Bernini, A. 584.
Berthelot 583. 589.
Blaise, E. E. 602.
Blanc, G. 587.
Blondlot, R. 582.
Boehringer (C. F.) & Söhne 625. 626.
Bortolotti, C. 614.
Bouveault, L. 588.
Braeuning, H. 583.
Brand, L. 589.
Braun, J. v. 592.
Brenans, P. 590.
Buisson, M. 618.
Canaris jr., C. 620.
Ceruti, I. 615.
Clausmann, P. 604.
Corradi, R. 617.
Dellschaft, F. H. 601.
Dörpinghaus, Th. 605.
Dunstan, A. E. 579.
Duparc, L. 612. 613.
Enell, H. 608.
Falta, W. 607.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 624. 625.
Forster, M. O. 596.
Fosse, R. 593.
Garros, F. 620.
Gault, H. 602.
Gautier, A. 604.
Gonnermann, M. 603.
Gornall, F. H. 603. 604.
Gossner, B. 584.
Graefe, E. 619.
Gray, Th. 614.
Grünling, F. 610.
Guggenheimer, S. 583.
Gutmann, L. 600. 601.
Haensel, H. 598.
Hafner, B. 603.
Hall, A. D. 609.
Haller, A. 586.
Hamonet, J. L. 587.
Haselhoff, E. 609.
Henriet, H. 618.
Hetper, J. 598.
Heymann, F. 594.
Hornung, Th. 612.
Hudson, O. F. 622.
Hugounenq 624.
Inouye, K. 587.
Issajew, W. 603.
Jacquerod, A. 583.
Jemmet, W. H. C. 579.
Jones, W. 607.
Jouguet, E. 582.
Jungfleisch, E. 586.
Kahlbaum, G. W. A. 578.
Kellermann, F. 622.
Kidner, J. N. 622.
Kob, E. 577.
Königsberger, J. 584.
Körber 585.
Koller, G. 593.
Kovář, F. 611. 612.
Krejčí, A. 612.
Kroupa, G. 622.
Kunst, J. 584.
Langstein, L. 605.
Lemoult, P. 582.
Liesegang, R. E. 585.
Lohrisch, H 618.
Lortet 624.
Mach, F. 609.
Mac Intosh, D. 585.
Madella, C. 618.
Madsen, Th. 606.
Manhardt, A. 626.
March, F. 586.
Marchlewski, L. 598.
Mathesius 621.
Mayer, P. 608.
Mensio, C. 610.
Merz, M. 623.
Müller, W. J. 584.
Namias, R. 623.
Neubauer, O. 607.
Nicloux, M. 603.
Nordenskjöld, J. 611.
Oberheide, F. 590.
Ofner, R. 588.
Pearce, F. 613.
Pellat, H. 581.
Perciabosco, F. 624.
Perkin, F. M. 617.
Petersen, F. 606.
Pfeiffer, O. 614.
Pintza, A. 583.
Power, F. B. 603. 604.
Pozzi, Z. 619.
Prebble, W. C. 617.
Preiswerk, H. 612.
Reinganum, M. 578.
Reiss, F. 618.
Rivière, G. 602.
Roberto, U. 616.
Robertson, J. G. 614.
Roncali, F. 616.
Rosicky, V. 611.
Schaak, M. F. 615.
Schätzlein, Ch. 601.
Schmidt, C. 612.
Schneider, L. 613.
Seitz, W. 581.
Semlitsch, A. 624.
Siemens & Halske, Aktienges. 626.
Simon, O. 618.
Sonnma, U. 610.
Stübing, L. 584.
Stollé, R. 599. 600. 601.
Tenow, O. 611.
Thomason, W. 619.
Tiffeneau 593.
Torkar, A. 622.
Umbach, Th. 608.
Van Aubel, E. 582.
Van Dijk, G. 584.
Van Eyk, C. 610.
Vigreux, H. 577.
Villard, J. 602.
Wahl, A. 588.
Walbum, L. 606.
Wedekind, E. 590.
Wehnelt, A. 580.
Werner-Kues 624.
Willgerodt, C. 589.
Zeitlin, A. G. 613.
Zemiatčenski, P. 610.
Zinsser, G. 599.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 8. August 1904.

12h. C. 10644. **Elektroden**, Verfahren zur Herstellung von — für elektrolytische Zwecke. Chemische Fabrik Griesheim-Electron, Frankfurt a. M. 25/3. 1902.

12i. A. 9583. **Stickstoff-Sauerstoffverbindungen**, Vorrichtung zur Gewinnung von — auf elektrischem Wege. Atmospheric Products Co., Niagara Falls, V. St. A. 9/7. 1902.

12i. J. 7100. **Sauerstoff**, Verfahren zur Darstellung von — aus Chlorkalk unter Verwendung von Kontaktsubstanzen. Dr. George F. Jaubert, Paris. 5/12. 1902.

12k. F. 16590. **Cyanwasserstoff**, Verfahren zur Gewinnung von — aus Eisencyanverbindungen. Walter Feld, Hönningen a. Rh. 7/8. 1902.

12o. F. 17124. **1.5- und 1,8-Anthrachinondisulfosäure**, Verfahren zur Darstellung von —; Zus. z. Pat. 149801. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 31/12. 1902.

12q. A. 10771. **Betain**, Verfahren zur Gewinnung von — und von Betainsalzen aus Melasse, Melasseschlempe und sonstigen Abläufen der Rübenzuckerfabrikation. Dr. Carl Stiepel, Berlin. 3/8. 1904.

Klasse: 11. August 1904.

12p. K. 26243. **Präparate**, Verfahren zur Darstellung von Platin, Osmium bzw. Palladium in kolloïdaler Form enthaltenden —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 31/10. 1903.

16. K. 24426. **Düngemittel**, Verfahren zur Herstellung eines — aus Konchyllien-Schalen. Kölner Ceresinfabrik Gebrüder Maus, G. m. b. H., Cöln a. Rh. 20/12. 1902.

23b. P. 15204. **Leuchtspiritus**, Verfahren zur Herstellung von —. Bernhard Plehn, Berlin. 25/8. 1903.

55c. C. 11359. **Papierbrei**, Verfahren zum Entchloren und Reinigen von —. Johann Friedrich Colby, Zwickau i. S. 27/12. 1902.

80b. F. 17512. **Schlackenzement**, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Pat. 153056. The General Cement Company, Limited, London. 25/4. 1903.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 7. 17. August.

Apparate.

Eduard Kob, *Spritzröhren.* Der auch für Flaschen mit sehr engen Hälsen geeignete App. (Fig. 23) besteht aus einem senkrecht stehenden Glasrohre, an das sich am einen Ende ein schräg stehendes anschliefst. Das senkrecht stehende Rohr ist in der Mitte durch eine Scheidewand geteilt u. besitzt eine kleine Öffnung als Zutritt für die Luft. Diese Spritzröhren lassen sich sowohl für Stark-, wie für Schwachstrom verwenden. Sie werden von CHRIST. KOB & Co., Stützerbach in Thüringen hergestellt. (Chem.-Ztg. **28**. 687. 2/7.) VOLLAND.

Henri Vigreux, *Excelsiorkühler und Excelsiordestillationsaufsatz.* Die Kühlröhre des *Kühlers* (Fig. 24) ist abwechselnd mit dicht aneinander liegenden Einstichen versehen, wodurch die Kühlfläche bedeutend vergröfsert und die Wirkung des den Mantel durchfliefsenden Wassers aufs äufserste ausgenützt wird. Gleichzeitig aber werden die das Kühlrohr durchströmenden Dämpfe zwischen die stark abgekühlten Einstiche gepreſst u.

Fig. 23.

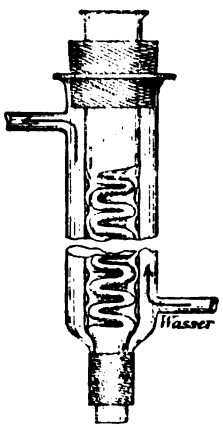


Fig. 24.

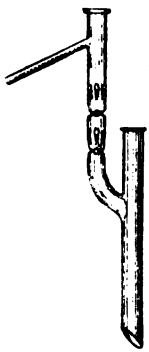


Fig. 25.

so vollkommen verdichtet. Ein Kühler von 30 cm Länge genügt, um die Dämpfe von $^1/_2$ l heftig sd. Ä. vollkommen zu kondensieren. Durch eine besondere Anordnung der Einstiche wird die von einem Gasstrom mechanisch mitgerissene Feuchtigkeit zurückgehalten.

Bei den *Destillationsaufsätzen* (Fig. 25) bilden die Einstiche abwechselnd wagerechte und nach unten konisch verlaufende Gruppen. Der zur Fl. kondensierte Dampf sammelt sich zwischen den Spitzen der konisch gestellten Einstiche, tropft von diesen auf die wagerecht gestellten Gruppen u. wird von den durchstreichenden Dämpfen dauernd berührt. Diese Aufsätze sind auch für fraktionierte Dest., sowohl bei atmosphärischem Druck, wie auch im Vakuum (besonders zum Fraktionieren kleiner Mengen Fl.) vorzüglich geeignet. Zu beziehen durch MAX KAEHLER & MARTINI in Berlin. (Chem.-Ztg. **28**. 686. 20/7. Paris.) VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Georg W. A. Kahlbaum, *Änderung des spezifischen Gewichtes beim Drahtziehen.* Die besten Angaben der D. von reinstem Cu schwanken um 6%, je nach der Größe der Gufsfehler (cf. Z. f. anorg. Ch. **29**. 177; C. **1902**. I. 519). Pressung erhöht die D. bis zu einer gewissen Grenze, von der ab die D. wieder langsam abnimmt. Der Maximaldruck liefse sich durch Best. der Veränderlichkeit des elektrischen Leitvermögens mit dem Druck finden. Wie Pressung mufs das Ziehen in Drahtform wirken. Vf. bestimmt nach der Auftriebsmethode in Gemeinschaft mit **E. Sturm** die Dichten von verschieden behandeltem, reinstem Pt-Draht. Platiniert man den Aufhängedraht sorgfältig und entfernt jede Luftblase, so ist der mittlere Fehler des spezifischen Gewichts nur 0,0004. Die Versuchsanordnung wird genau beschrieben.

Bei drei nebeneinander aus einem Block abgedrehten Pt-Cylindern schwankt die D. zwischen 21,306 und 21,133; durch Schmieden u. Walzen sinken die Differenzen auf $^1/_{10}$ des Wertes (D. 21,42 im Mittel). Beim Kaltziehen zu 1 mm dickem Draht geht die D. in einem Fall von 21,431 auf 21,414 zurück; dabei sinken die Differenzen zwischen den einzelnen Stücken noch weiter. Nach Erhitzen auf Weifsglut steigt die D. stets auf 21,431—21,433. Zu starke Zusammenpressung hat stets einen Rückgang der D. zur Folge. Analog verhalten sich Drähte aus Pt-Ir, Al-Cu, gewalztes Al-Blech und gehämmerte Zn-Platten. (Ann. der Physik [4] **14**. 578—89. 12/7. [3/5.] Basel. Phys.-chem. Lab. Univ.) W. A. Roth-Berlin.

Max Reinganum, *Die Frage genauer Molekulargewichtsbestimmungen aus der Dampfdichte.* Die Resultate von Ramsay und Steele (Z. f. physik. Ch. **44**. 348; C. **1903**. II. 411) und von Young (Isopentan; Z. f. physik. Ch. **29**. 193; C. **99**. II. 242) werden an der Hand von Formeln des Vfs. diskutiert. Vf. geht von der Annahme aus, dafs sich die molekularen Anziehungskräfte im Inneren eines Gases nicht aufheben, u. erweitert daraufhin die Van der Waalssche Gleichung, die für verd. Gase geschrieben werden kann $p(V + B) = \frac{R}{M} T$, wo B eine Konstante, M das Molekulargewicht ist. Die Gaskonstante R wird gleich 62 423 gesetzt (Volumen in ccm, Druck in mm Hg). $\frac{R}{M}$ soll theoretisch (O = 16,00) 865,9 sein. Aus Youngs Daten für Isopentan folgt 864,4. Unter Fortlassung der für die kleinsten Drucke geltenden Zahlen und Benutzung von —273,0° als absoluten Nullpunkt berechnen sich aus den Daten von Ramsay u. Steele für alle untersuchten Stoffe gut übereinstimmende Werte von $\frac{R}{M}$. Vf. schliefst, dafs man den von jenen Autoren hervorgehobenen Differenzen zwischen Theorie und Experiment in Bezug auf die Molekulargewichte zunächst keine reelle Bedeutung beilegen darf. Aus der Summe der mit 7 Substanzen angestellten Verss. folgt das Atomgewicht des H, auf O = 16 bezogen, zu 1,0070. Mit Hilfe des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände wird gezeigt, dafs sich die von Ramsay u. Steele bei Drucken unter einer Atmosphäre konstatierten Abweichungen von den Gasgesetzen an die von Young bei höheren Drucken gefundenen der Gröfsenordnung nach anschliefsen. Da die Abweichungen bei einer Atmosphäre zum Teil bis 3% betragen, müssen sie auch nach der gewöhnlichen Hofmannschen Dampfdichtemethode nachzuweisen sein. Vf. arbeitet mit *Benzol* u. *Toluol* bei 100° und verschiedenen Drucken. Er erhält fast dieselben Werte für $\frac{pV}{MT}$ wie Ramsay und Steele nach ihrer Prä-

sionsmethode. Im Arbeiten mit zwei oder mehr Drucken liegt also ein Mittel, viel genauere Molekulargewichtsbestst. auszuführen, als es nach den gewöhnlichen Methoden möglich ist. Es ist nicht ausgeschlossen, nach der Methode und Formel des Vfs. Atomgewichte zu bestimmen. (Z. f. physik. Ch. **48**. 697—712. 12/7. [März.] Münster i/W. Phys. Inst. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Albert Ernest Dunstan, *Viskosität von Flüssigkeitsgemischen*. (Teilweise gemeinsam mit **W. H. C. Jemmet**.) Nach einer historischen Übersicht über die bereits vorliegenden Unterss. teilt Vf. seine eigenen Beobachtungen, sowohl an Mischungen nicht associierter wie associierter Fll. mit. Die Methode war die bekannte von OSTWALD, die Versuchstemperatur 25°. — 1. Mischungen monomolekularer Fll. Wie schon LINEBARGER, sowie THORPE und RODGER gefunden haben, ist das Verhalten derselben nur annähernd n.; in den meisten Fällen haben die Mischungen etwas geringere Viskosität, als aus der Mischungsregel berechnet. Da bei höherer Temperatur die Abweichungen geringer sind, liegt die Vorstellung nahe, daſs dieselben auf der B. loser Molekularaggregate zwischen beiden Fll. beruhen, die bei hoher Temperatur mehr und mehr zerfallen. In dem Falle Bzl.-CCl_4 wächst die Abweichung mit steigender Temperatur, wobei aber zu beachten ist, daſs Bzl. im Vergleich mit seinen Homologen eine abnorme Viskosität hat. — 2. Mischungen associierter Fll. Einige Flüssigkeitsgemische, wie A.-CS_2, A.-Merkaptan, A.-Aceton, unterscheiden sich kaum von den Fällen unter 1. Dagegen treten gröſsere Abweichungen bei anderen Gemischen auf, die in ihrer Viskositätskurve ein Minimum oder Maximum besitzen; das erstere gilt für Bzl. u. A., Benzaldehyd u. A.; das letztere für W. und A., Methylalkohol und W., Essigsäure und W. Eigentümlich ist, daſs A., der fast doppelt so hohe innere Reibung wie Bzl. hat, in kleinen Mengen zu diesem gefügt, die Viskosität herabsetzt.

Wss. Lagg. geben in allen untersuchten Fällen abnorme Resultate. Die stärksten Abweichungen treten allgemein in der Nähe von Punkten bestimmter molekularer Zus. auf, sind aber mit der Temperatur veränderlich. Zahlreiche, den Maximumpunkten entsprechende Komplexe sind isoliert worden. Der rasche Anstieg der Viskosität in dem Gemisch A.-W. kann durch B. lockerer Komplexe wie 3 W., 1 A. erklärt werden. Auch die Minima sind jedenfalls durch Änderungen der molekularen Zus. bedingt. Verbb. mit Hydroxyl haben durchgängig eine höhere Viskosität als monomolekulare Fll. Essigsäure, A. u. W., obgleich von niedrigerem Molekulargewicht, haben stärkere innere Reibung als Äthyljodid, CS_2 u. Merkaptan. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 117. 14/5. [5/5.*]; J. Chem. Soc. London **85**. 817—27. 30/6. Islington. OWEN's School.) MITTASCH.

Karl Beck, *Beiträge zur Bestimmung der relativen inneren Reibung von Flüssigkeiten*. Vf. bestimmt mit einem App., der schnelle Messungen gestattet, die relative innere Reibung von frischem, nicht defibriniertem Blut bei 38°. Der App. wird genau beschrieben u. abgebildet. Bei normalem Blut, dessen spezifisches Gewicht zwischen 1,045 und 1,055 liegt, schwankt die innere Reibung, auf die von W. bei 38° als Einheit bezogen, zwischen 4 und 5,9. Der mittlere absolute Wert ist $0{,}000\,35 \frac{g \text{ Gew.} \times \text{Sek.}}{C^2}$. Spezifisches Gewicht und innere Reibung gehen ungefähr parallel. In pathologischen Fällen können die relativen Zahlen zwischen 2 und 9 schwanken. Die Werte schwanken für Blutsera weniger als für das lebende Blut. Man darf aber nicht schlieſsen, daſs die Blutkörperchen die Reibung so stark erhöhen; ein direkter Einfluſs auf die innere Reibung dürfte ihnen nicht zukommen. Trübung von Suspensionen ändert in mehreren vom Vf. untersuchten Fällen die innere Reibung nicht. — Bei verschiedenen Fll. sollen sich die angewendeten

Drucke wie die D.D. verhalten. Fll. von hoher D. und kleiner innerer Reibung kann man gegen einen von der D. bestimmten Druck ausfließen lassen. Vf. mißt nach dieser Methode die Reibungswerte von *Chlf.*, CHJ_3, *J* u. *Br* nahe ihren FF. Für undurchsichtige Fll. wird ein App. angegeben.

In einem zweiten Teil versucht Vf., die innere Reibung als Hilfsmittel zur Erkennung von Konstitutionsunterschieden zu benutzen. Zunächst wird an *Dibenzyl*, *Stilben*, *Azobenzol*, *Benzylanilin* u. *Benzalanilin* gezeigt, daß der F. eine zur Vergleichung brauchbare Temperatur ist. Für obige Reihe ergeben sich bei den FF. fast die gleichen Werte für die innere Reibung; die molekulare innere Reibung ist also dem Molekularvolumen proportional. *Hydrazobenzol* ist mit jenen Körpern nicht isomorph und zeigt eine ganz andere innere Reibung. Von den noch nicht untersuchten Gemischen jener isomorphen Körper werden die Schmelzpunktskurven bestimmt, die stets kontinuierlich, bald fast linear, bald gebogen mit einem schwachen Minimum sind. Auch die innere Reibung von Gemischen wird bei verschiedenen Temperaturen, dem F. der höchstschmelzenden Komponente u. dem F. des Gemisches, bestimmt. Die Reibungskurve schließt sich den Schmelzpunktskurven streng an. Beide verlaufen entweder linear, oder wo die eine ein Minimum hat, besitzt die andere ein Maximum. Im letzteren Fall erhält man einen linearen Verlauf, wenn die Messungen bei den Temperaturen, die der Mischungsregel entsprechen, vorgenommen werden. Bei Gemischen von nicht isomorphen Substanzen begegnet man ganz wechselnden Verhältnissen.

Aus der inneren Reibung der *Kampferoxime* und ihrer Gemenge und der *Carvoxime* schließt Vf., da die Werte für die Gemenge mit denen der reinen Antipoden identisch sind, daß die Racemate beim Schmelzen in ein fl. Gemisch der Antipoden zerfallen, daß im fl. Zustande keine Racemie besteht. Bei zwei racemischen Verbb., dem *Traubensäure-* u. *Diacetyltraubensäuredimethylester*, wurde beobachtet, daß die Racemverb. beim Schmelzen in ein fl. Gemisch der optischen Antipoden zerfällt, daß also der F. zugleich auch Umwandlungspunkt ist.

Die *α-Oxime* des *Benz-* u. *Anisaldehyds* scheinen in zwei monotropen Formen vorzukommen. Die niedrig schmelzende Form (F. des α_1-Oxims des Benzaldehyds 16°, des Anisaldehyds 45°, während die gewöhnlichen *α*-Formen 18,5° höher schm.) erhält man durch Vermittlung des Hydrats. Die Schmelzen der monotropen Modifikation des *Monochlorjodids* sind unter vergleichbaren Bedingungen in Bezug auf die Reibungskonstante identisch. (Z. f. physik. Ch. **48**. 641—81. 12/7. Leipzig. Lab. f. angew. Ch.) W. A. Roth-Berlin.

A. Wehnelt, *Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen.* Bedeckt man ein Pt-Blech mit einer Metallverb. und benutzt es als Kathode eines Entladungsrohres, so setzen eine Reihe von Metallverbb., besonders CaO, SrO, BaO, im Glühzustande den Kathodenfall stark herab. Die „wirksamen" Oxyde senden zahlreiche negative Ionen aus. Unwirksam sind die Oxyde von Be, Al, Tl, Ti, Fe, Co, Ni, Cr, U, Sn, Pb, Ag, Cu. Quantitative Verss. bei Atmosphärendruck zeigen, daß bereits bei dunkler Rotglut aus den wirksamen Oxyden überwiegend negative Ionen austreten, während an reinem Pt bis zu sehr hohen Temperaturen mehr positive Ionen entstehen. Für Drucke unter 0,1 mm ist bei den Oxyden die für eine bestimmte Temperatur ausgesandte Zahl von negativen Ionen vom Druck unabhängig. Wächst der Druck über 0,1 mm, so nimmt die Zahl der negativen Ionen rasch ab. Mit steigender Temperatur wächst die Zahl der vom glühenden Metalloxyd ausgesandten negativen Ionen außerordentlich rasch an. Im Vakuum sendet auch reines Pt nur negative Ionen aus; aber Oxyde senden pro Flächeneinheit ca. 1000 mal mehr Ionen als Pt. Eine von Richardson aus dem Boltzmann-Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz abgeleitete Formel, die die in der

Volumeneinheit Pt enthaltenen und die im Vakuum austretenden negativen Ionen und die Temperatur miteinander in Beziehung setzt, gilt auch für die Metalloxyde. In der Volumeneinheit Metalloxyd sind etwa 100 mal mehr negative Ionen enthalten, als die Zahl der Moleküle beträgt. — Glühende Metalloxyde haben auf die Glimmentladung nur dann einen wesentlichen Einfluſs, wenn das glühende Metalloxyd Kathode ist. Dann ist der Kathodenfall bis zu einer von der Temperatur abhängigen Grenzstromdichte fast Null; nach deren Überschreitung wächst er schnell. Das erklärt sich nach G. C. SCHMIDT daraus, daſs die negativen Ionen aus den Metalloxyden den dunklen Kathodenraum stark herabsetzen. Die Grenzstromdichte ist diejenige, bei der die Fortführung negativer Ionen und die dadurch eintretende Verarmung durch die aus dem glühenden Oxyd austretenden negativen Ionen gerade nicht mehr kompensiert wird. Damit erklärt sich auch der starke Anstieg der Grenzstromdichte mit der Temperatur. Grenzstromdichte und Zahl der bei einer Temperatur pro qcm ausgesandten negativen Ionen sind einander proportional. Da die Wirkung der Ionen mit sinkendem Druck steigt, sind die Grenzstromstärken um so höher, je tiefer der Druck ist. Die Grenzstromdichten an glühenden Metalloxydkathoden werden bei höheren Temperaturen so hoch, daſs man bei ganz tiefen Drucken und 100 Volt Spannung Ströme von mehreren Ampère Stärke durch Entladungsröhren senden kann. Durch die Metalloxyde ist man in den Stand gesetzt, Kathoden- und Kanalstrahlen von sehr geringer Geschwindigkeit zu erzeugen. Vf. erhält Kathodenstrahlen von der Geschwindigkeit 2×10^{12} cm, für die das Verhältnis der Ladung zur Masse ca. $1{,}4\times10^{7}$ ist. (Ann. der Physik [4] **14**. 425—67. 12/7. [20/4.] Erlangen. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Pellat, *Kathodenstrahlen und Magnetofriktion.* Vf. leugnet die Existenz von VILLARDS „magnetokathodischen" Strahlen (s. S. 284) nicht, beharrt aber auf seinem Standpunkt, daſs man die Ablenkung der Kathodenstrahlen durch elektromagnetisches Feld nicht allein nach der gewöhnlichen elektromagnetischen Theorie erklären kann, sondern daſs noch das von ihm entdeckte Phänomen der „Magnetofriktion" zur Erklärung der Erscheinungen herangezogen werden muſs. Die Schneckenwindungen verengern sich viel schneller, als die Theorie verlangt, wie Vf. an einer Abbildung zeigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 124—26. [11/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

W. Seitz, *Bestimmung der Intensität der β-Strahlen, sowie einige Messungen ihrer Absorbierbarkeit.* Vf. miſst nicht die positive Selbstaufladung des Präparates, sondern die negative Ladung, die eine im Vakuum isoliert aufgehängte Platte durch Bestrahlung mit β-Strahlen empfängt. Das Präparat befindet sich unter einem Glimmerplättchen auſserhalb des durch Al-Folie verschlossenen Vakuumapp. Durch eine hübsche, einfache Anordnung kann der Kontakt der bestrahlten Platte mit dem Elektrometer im Vakuum selbst unterbrochen werden. Bei Absorptionsmessungen werden die zu untersuchenden Substanzen zwischen Glimmer u. Al-Folie gebracht. In Stanniolschichten von wachsender Dicke nimmt der Absorptionskoeffizient ab, weil die von dem Präparat (7 mg BUCHLERsches $RaBr_2$) ausgesandten Strahlen inhomogen sind. Selbst durch 3 mm dicke Pb-Platten gehen noch Strahlen hindurch (cf. PASCHEN, Ann. der Physik [4] **14**. 164; C. **1904**. I. 1640), ca. 0,29% der Gesamtstrahlung. Das von LENARD für die Absorption von Kathodenstrahlen aufgestellte Gesetz, daſs gleichen Prodd. von Dicke und Dichte gleiche Absorption entsprechen soll, gilt angenähert. Mit wachsendem Atomgewicht nehmen die Zahlen etwas ab; d. h. die Substanzen absorbieren bei gleicher Masse pro Flächeneinheit um so mehr, je höher das Atomgewicht ist. 7 mg $RaBr_2$ gibt dauernd etwa $5{,}6\times10^{-12}$ Amp. in Form von γ-Strahlen ab. (Physikalische Ztschr. **5**. 395—97. 15/7. [4/6.] Würzburg. Phys. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

Edmond van Aubel, *Brechungsindex von Lösungen.* Vf. berechnet in der von CHÉNEVEAU (S. 285) angegebenen Weise die Konstanten für nicht wss. Lagg. (LiCl in Amylalkohl, Äthylenbromid in Propylalkohol, Chloralhydrat in A. und Toluol) u. findet nirgends eine Konstanz, während wss. Lagg. von Chloralhydrat zu ziemlich gut übereinstimmenden Konstanten führen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 126—28. [11/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

R. Blondlot, *Eine neue Methode, n-Strahlen und ähnliches zu beobachten.* Man beobachtet das Erscheinen oder Verschwinden eines Lichtstrahles mit der Komplementärfarbe auf einem wenig beleuchteten Grund. Man zeichnet auf Kartonblatt einen phosphoreszierenden Strich, der mit gelblichem Licht so schwach beleuchtet wird, daſs er auf dem gelben Grund unsichtbar wird, indem sich die blaue Phosphoreszenzfarbe mit dem Gelb zu Weiſs ergänzt. n-Strahlen rufen dann ein bläuliches Licht hervor. Für n_1-Strahlen beleuchtet man so, daſs ein blauer Schimmer bestehen bleibt, der dann beim Auftreffen von n_1-Strahlen verschwindet. Man muſs jede Anstrengung des Auges vermeiden, weil sonst die schädlichen, von LE ROUX (S. 287) beschriebenen Erscheinungen auftreten. Hat man sein Auge geübt, so treten solche störenden Erscheinungen nicht auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 114 bis 115. [11/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

E. Jouguet, *Die Explosionswelle.* Vernachlässigt man die hinter dem Kopf der Welle eintretende Dissociation, so kann man einfache Formeln aufstellen, die die Geschwindigkeit der Explosionswelle mit dem mittleren Molekulargewicht des Gases, seinen spezifischen Wärmen etc. verknüpfen. Vf. berechnet die Geschwindigkeit für einige von BERTHELOT u. VIEILLE und von DIXON untersuchten Fälle und findet gute Übereinstimmung. Entgegen der Theorie sinkt die Explosionsgeschwindigkeit indessen ein wenig mit sinkendem Anfangsdruck und steigender Anfangstemperatur. Die kleinen Abweichungen werden durch die — nicht immer zulässige — Vernachlässigung der Dissociation erklärt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 121—24. [11/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

P. Lemoult, *Über die Verbrennungswärme der schwefelhaltigen organischen Verbindungen. Bemerkungen bezüglich der Halogenderivate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 980; **138**. 902; C. **1904**. I. 142. 1319.) Die Ggw. von S im Mol. bringt neue elementare Gruppen mit sich, für die folgende Annahmen gemacht werden: f(s—H) = 103 Kal., f(c—s) = 101 Kal., f(c_2 : S) = 190 Kal. Die Verbrennungswärme einer schwefelhaltigen, organischen Verb. $C_xH_{y-a}(N_mH_a)S_n$ läſst sich demnach durch die Formel: $z = 102x + 55/2y + (16{,}5m - 10a) + 151n$, diejenige einer Verb. $C_xH_{y-a}(N_mH_a)O_pS_n$ durch die Formel: $z = 102x + 55/2y + (16{,}5m - 10a) - \Sigma p\varphi + 151n$ zum Ausdruck bringen, wobei natürlich für die Gruppen, wie SO_2H, SO_2 etc., in denen sich der O in einer schwefelhaltigen Gruppe befindet, für φ neue Werte aufzustellen sind. — Da jedes S-Atom einen Wert von 151 Kal. besitzt und das Mol. oktaedrischen S beim Verbrennen $2 \times 210{,}1$ Kal. entw., so folgt daraus die Bildungswärme des oktaedrischen S-Mol. aus seinen Atomen zu —118,2 Kal. — Während eine mehrfache Bindung zwischen zwei C-Atomen eine Änderung in der früher angegebenen Berechnung nicht bewirkt, ruft eine Doppelbindung zwischen C und S (c_2 : S) eine Verringerung der Verbrennungswärme von 12 Kal. gegenüber zwei einfachen Bindungen c—s hervor. Die Verbrennungswärme der n. Sulfocyanate übersteigt demnach diejenige der isomeren Isosulfocyanate um 12 Kal. — Aus diesen Berechnungen folgt weiter, daſs für das *Thiophen* die Formel mit nur einfachen Bindungen derjenigen mit Doppelbindungen vorzuziehen ist.

Die der Rk.: $(C_xH_y \ldots . Cl_r) + O = xCO_2 + y/_2 H_2O \ldots . + r/_2 Cl_2$ entsprechenden Verbennungswärmen der Halogenderivate berechnet Vf. in der Weise, daſs er von der Verbrennungswärme der Elemente die Bildungwärme in Abzug bringt. Die Resultate sind nicht immer ganz befriedigend, doch erhält man unter der Annahme f(c—Cl) = 10 Kal., f(c—Br) = 25 Kal., f(c—J) = 35 Kal. stets gute Annäherungswerte, welchen die Teilwerte —15,5 Kal. für das Cl-, —0,5 Kal. für das Br- und 9,5 Kal. für das J-Atom entsprechen. Hieraus ergibt sich für das *Dibromacetylen*, CBr : CBr, die Verbrennungswärme 260 Kal. u. die Bildungswärme —71,4 Kal. — Nimmt man an, daſs die Halogenatome in den organischen Verbb. von den benachbarten Atomen thermisch isoliert sind, so ergibt sich die Bildungswärme der Halogenmoleküle aus den Atomen für Cl_2 zu +31 Kal., für Br_2 zu +1 Kal. u. für J_2 zu —19 Kal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 131—34. [11/7.*].)
DÜSTERBEHN.

Hermann Braeuning, *Über die Geschwindigkeit der Fermentreaktionen bei Zusatz chemisch indifferenter Stoffe.* Die Spaltung des *Rohrzuckers* durch Invertin geht in absoluter Glycerinlsg. nicht vor sich, dagegen auf Zusatz von W., und zwar um so schneller, je mehr Glycerin durch W. ersetzt wird. Aus dem gleichen Ergebnis analoger Verss. mit Emulsin, Lab, Trypsin leitet Vf. den Satz ab: Eine Fermentrk. verläuft um so langsamer, je mehr W. des Mediums durch einen indifferenten, in W. l. Stoff ersetzt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 70—80. 2/7. [16/5.] Kiel. Physiolog. Inst. der Univ.)
NEUBERG.

Anorganische Chemie.

Siegfr. Guggenheimer, *Ionisation bei der Ozonbildung.* Bei der Phosphoroxydation tritt nur dann starke Ionisation ein, wenn chemisch die Möglichkeit der O_2-B. vorhanden ist. Die Ionenb. dabei steht in innigem Zusammenhang mit der bei der Oxydation des P beobachteten Abweichung vom Massenwirkungsgesetz. Es entstehen wahrscheinlich anfangs unstabile höhere Oxyde, die dann unter O_2-B. zerfallen. Der Unterschied zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des O_2 (cf. RICHARZ u. SCHENCK) ist sehr groſs. Schwärzung einer photographischen Platte durch O_2 ist nur einmal von den genannten Autoren beobachtet. H_2O_2 sendet wohl photographisch wirksame Strahlen aus, ist aber elektrisch gänzlich unwirksam. (Physikalische Ztschr. **5**. 397—99. 15/7. [6/5.] München.) W. A. ROTH-Berlin.

Adrien Jacquerod u. **Alexandre Pintza**, *Dichten von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.* Ein Ballon von genau bekanntem Inhalt (ca. 3500 ccm) wird bei 0° und einem genau gemessenen Druck mit SO_2 und mit O_2 gefüllt. Nicht der Ballon, sondern die Entwicklungsgefäſse werden gewogen. O_2 wird durch Erhitzen von $KMnO_4$ gewonnen, SO_2 wird aus einem starkwandigen, mit fl. SO_2 gefüllten Glasgefäſs entwickelt. 1 l O_2 wiegt bei Normalbedingungen 1,4292 g (maximale Differenz $^1/_{5000}$) (RAYLEIGH 1,4291, LEDUC 1,4288, MORLEY 1,4290), 1 l SO_2 wiegt bei 760 mm Druck 2,92664 g (LEDUC 2,9267), bei 570 mm Druck 2,90896 g auf 760 mm ungerechnet, bei 380 mm 2,89144. Daraus folgt als Grenzwert für den Druck 0 2,85624 und das Molekulargewicht, auf O_2 = 32 bezogen, 64,01, also das Atomgewicht des Schwefels zu 52,01. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 129—31. [11/7.*].)
W. A. ROTH-Berlin.

Berthelot, *Über die Umwandlungswärme des kristallinischen, schwarzen Antimonsulfids in gefälltes, orangefarbenes Sulfid.* In ihrer Abhandlung über die allotropen Zustände des Antimonsulfids hatten GUINCHANT u. CHRÉTIEN (S. 500) eine Arbeit des Vfs. über das Antimonsulfid (Ann. Chim. Phys. [6] **10**. 123; C. **87**. 213) citiert,

die Resultate dieser Arbeit aber zum Teil unrichtig wiedergegeben. Vf. berichtigt diese Irrtümer, wobei er vor allem darauf hinweist, dafs die l. c. mitgeteilten Werte für die Umwandlungswärme des kristallinischen, schwarzen Sulfids in das gefällte, orangefarbene Sulfid mit der Verdünnung und Temperatur sich ändern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 97—98. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

Arciero Bernini, *Einfluſs der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Kaliums.* (cf. Physikalische Ztschr. **5**. 241; C. **1904**. I. 1473 Natrium.) Frühere Angaben, dafs das K vor dem Schmelzen erweicht und in jenem Temperaturgebiet sein Leitvermögen allmählich ändert, sind falsch. Beim F. (62,04°) ändert sich das Leitvermögen plötzlich (wenn auch nicht ganz so abrupt wie beim Na); unterhalb ist der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens 0,00581, oberhalb 0,004 18. Die spezifische Leitfähigkeit ist bei 0° 14,155, bei 130° 5,698. Für den festen und fl. Zustand ändert sich das Leitvermögen in dem untersuchten Temperaturgebiet linear mit der Temperatur. Das K gehört zu den besten Leitern der Elektrizität. Beim F. ist das Verhältnis des Widerstands 1 : 1,392. (Physikalische Ztschr. **5**. 406—10. 15/7. [25/3.] Bologna. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

B. Gossner, *$SO_4KH—SO_4(NH_4)H$, ein isotrimorphes Salzpaar.* Eine zweite Modifikation dieser beiden Salze darzustellen, ist bisher nicht gelungen. Die von einigen Autoren als solche von $KHSO_4$ beschriebenen Nadeln dürften die von STORTENBEKER aufgestellte Formel $K_2SO_4 \cdot 6KHSO_4$ besitzen. Aus gemischten Lagg. des Salzpaares aber scheiden sich dreierlei Kristalle ab, alle drei sind isomorphe Mischungen von $KHSO_4$ und $SO_4(NH_4)H$. Die neu erhaltenen monoklinen Mischkristalle haben 0,5830 : 1 : 0,5012, ac = 104° 20′, spalten nach (010) und bilden grofse Tafeln oder auch flächenreiche Kristalle. Zunächst existiert eine Mischungsreihe SO_4KH (rhombisch, D. 2,322—3,280), dann folgt Abscheidung der monoklinen Mischungsreihe (D. 2,200—2,040), schliefslich Mischungen vom Typus $SO_4(NH_4)H$ (D. 1,875—1,815). Das Salzpaar zeigt demnach 3 Formen in seinen Mischungen, zwei Reihen beginnen mit je einem der reinen Endglieder u. nehmen bis zu einem gewissen Grad das andere Salz auf, die dritte Reihe ist in ihrem Anfangsgliede, dem einen der beiden reinen Salze, nicht bekannt, es existiert nur ein Stück der ganzen theoretisch möglichen Reihe. — Nachgetragen sei, dafs $KHSO_4$ keine Spaltbarkeit hat und D. 2,322 ergab, dafs dagegen $SO_4(NH_4)H$ höchst vollkommen nach (100) spaltet und D. 1,815 besitzt. (Z. f. Kristall. **39**. 381—85.) ETZOLD.

L. Stiebing, *Kristallform von Cer- und Lanthanaluminium.* $CeAl_4$ bildet lange, dünne, stark gestreifte Prismen ohne Endflächen. Unter Annahme des rhombischen Systems ergibt sich a : b = 0,7706. — $LaAl_4$ ist wohl mit $CeAl_4$ isomorph, es war a : b = 0,7517. (Z. f. Kristall. **39**. 385.) ETZOLD.

W. J. Müller u. **J. Königsberger**, *Reflexionsvermögen von passivem Eisen.* Nach W. J. MÜLLER (cf. S. 501) ist die Passivität des Fe durch Wertigkeitswechsel zu erklären, so dafs die Annahme einer schützenden Oxydschicht nicht erforderlich ist. Die Vff. prüfen die Resultate von MICHELI (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **10**. 122; C. **1900**. II. 809) mit Fe in NaOH-Lsg. nach, indem sie direkt das Reflexionsvermögen von zwei gleich behandelten Fe-Platten, von denen die eine passiviert ist, miteinander vergleichen. Das Verhältnis blieb unter allen Umständen auf 0,2% dasselbe. Eine Oxydhaut hätte dünner als $^1/_{10}$ λ sein müssen. (Physikalische Ztschr. **5**. 413—14. 15/7. [20/6.].) W. A. ROTH-Berlin.

G. Van Dijk u. **J. Kunst**, *Bestimmung des elektrochemischen Äquivalents des Silbers.* Die Strommessungen werden mit zwei verschiedenen Tangentenbussolen

gemacht; die magnetische Horizontalintensität wird mit aller Sorgfalt gemessen. Die App. und ihre Handhabung werden genau beschrieben. Die Stromstärken schwanken zwischen 0,03 und 0,045 Ampère. Die in zwei Pt-Tiegeln niedergeschlagene Ag-Menge ist 1 g, die Differenz der beiden Ag-Mengen selten $>0{,}1$ mg. Mit der einen Bussole erhalten die Vff. als Äquivalent 0,0111821, mit der anderen 0,0111826 g Ag. Die Ag-Anoden waren von einer SCHLEICHER- u. SCHÜLLschen SOXHLET-Hülse umgeben. [Die Unterss. von TH. W. RICHARDS, COLLINS u. HEIMROD s. C. **1900**. I. 642 u. **1902**. II. 620 werden nicht erwähnt und berücksichtigt. Der Ref.] Die Vff. halten ihre Zahl für bis auf 0,01% für genau. (Ann. der Physik [4] **14**. 569—77. 12/7. [30/4.] Groningen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Raph. Ed. Liesegang, *Optische Eigenschaften entwickelter Lippmannscher Emulsionen.* Die von KIRCHNER (Ann. der Physik [4] **13**. 239; C. **1904**. I. 714) an LIPPMANNschen Platten, bei deren Belichtung die B. stehender Wellen ausgeschlossen war, beobachteten Farben kann man bei Verwendung von Hydrochinonentwicklern noch energischer erhalten. Kornlose AgCl-Gelatineplatten eignen sich am besten. Mit verd. Entwickler kann man Gelb, Braun, Grün u. ein reines Rot erhalten. Vf. erklärt die Erscheinung mit der B. verschieden grofser Molekülkomplexe des Ag. Fügt man zu einer gelatinierten $AgNO_3$-Lsg. etwas Hydrochinonentwickler, so bleibt die Lsg. im ersten Moment klar und färbt sich allmählich. Streicht man die Masse auf Glas, so bleibt die Farbe jeden Stadiums erhalten. Die Gelatine verlangsamt die chemische Rk. nicht, aber hindert das sofortige Zusammentreten zu Molekülkomplexen. (Ann. der Physik [4] **14**. 630—31. 12/7. [17/5.].)
W. A. ROTH-Berlin.

Organische Chemie.

Ebenezer Henry Archibald und **Douglas Mc Intosh**, *Die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs. Additionsverbindungen der Halogenwasserstoffsäuren mit organischen Verbindungen und die höheren Valenzen des Sauerstoffs. Asymmetrischer Sauerstoff.* Über den Inhalt dieser Abhandlung ist in der Hauptsache schon S. 300 nach Proceedings Chem. Soc. berichtet worden, indes weichen die Angaben der vorliegenden Veröffentlichung von denen der früheren in mehreren Punkten ab. Die Additionsverb. von HJ mit Aceton hat nicht die Zus. $(CH_3)_2CO \cdot HJ$, wie l. c. angegeben, sondern entspricht der Formel $2(CH_3)_2CO \cdot HJ$; es werden ferner keine Additionsverbb. des Äthylalkohols, sondern solche des Propylalkohols beschrieben. — *Aceton* liefert die Verbb. $2C_3H_6O \cdot HJ = (CH_3)_2C : OH \cdot OH : C(CH_3)_2$ (4-wertiger O), F. —18°, l. in Aceton u. in fl. HJ; $C_3H_6O \cdot HBr = (CH_3)_2C : O{<}HBr$, F. —9°; $2C_3H_6O \cdot 5HCl = (CH_3)_2C : OH_2Cl_2 \cdot OH_2Cl_2 : C(CH_3)_2$ (8-wertiger O), F. —85°. — *Äthyläther* liefert die Verbb. $C_4H_{10}O \cdot HJ = (C_2H_5)_2O{<}HJ$, F. —18°, unl. in Ä.; $C_4H_{10}O \cdot HBr = (C_2H_5)_2O{<}HBr$, F. —40°; $C_4H_{10}O \cdot 5HCl = (C_2H_5)_2OH_2Cl_2$ (12-wertiger O), F. —92°; *Methyläther* verbindet sich mit HCl zu einer analog konstituierten Verb., $C_2H_6O \cdot 5HCl$, vom F. ca. —120° (vgl. FRIEDEL, Bull. Soc. Chim. Paris [2] **24**. 166. 241). — *Propylalkohol* liefert die Verbb. $C_3H_8O \cdot 2HJ = C_3H_7 \cdot OH_2J_2$ (6-wertiger O), F. —65°; $C_3H_8O \cdot 2HBr = C_3H_7 \cdot OH_2Br_2$, F. ca. —85°; $C_3H_8O \cdot 5HCl = C_3H_7 \cdot OH_2Cl_2$ (12-wertiger O), F. ca. —120°. — Die von MESSINGER und ENGELS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. 326; C. **88**. 370) beschriebene Verb. $2(C_2H_5)_2O \cdot HJ$ konnte nicht erhalten werden. (J. Chem. Soc. London **85**. 919—30. 30/6. Montreal. MC GILL University. MAC DONALD Chemistry Building.) HENLE.

Körber, *Über das Verhalten des Formaldehyds gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln.* Vf. hat das Verhalten des Formaldehyds gegenüber wenig dissociierten

Lösungsmitteln, wie Chlf., Ä. und Bzl., untersucht und dabei verschiedene Körper aufgefunden, deren Unters. noch nicht beendigt ist. Leitet man z. B. Formaldehyd in trocknes, säurefreies Chlf. ein, so scheidet sich ein in w. W. ll., bei etwa 130° unter gleichzeitiger Sublimation schm. *Diformaldehyd*, $(CH_2O)_2$, in Flocken ab, während die Mutterlauge noch eine andere Form des Aldehyds enthält. Die Rk. wird durch Sonnenlicht in hervorragender Weise begünstigt. Dieser Diformaldehyd geht bei längerem Verweilen in der Mutterlauge nur in direktem Sonnenlicht in eine andere, in W. unl. Form über. — Durch diese vorläufige Mitteilung will Vf. sich das Gebiet zur weiteren Bearbeitung sichern. (Pharm. Zeitung **49**. 608. 20/7. Tübingen. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

A. Haller und **F. March**, *Kondensation des Glykolbromacetins mit den Acetessigestern und Acetondicarbonsäureestern.* (Vergl. C. r. d. l'Acad. des scienes **132**. 1459; **134**. 434; C. **1901**. II. 267; **1903**. I. 698.) Läfst man anstatt Epichlor- und Epibromhydrin Glykolbromacetin auf die Na-Verbb. der Acetessigester u. Acetondicarbonsäureester einwirken, so entstehen Substitutionsprodd., welche den Rest $-CH_2 \cdot CH_2O \cdot COCH_3$ enthalten. So liefern z. B. die Natriumacetessigester gemäfs der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOR + CH_2Br \cdot CH_2O \cdot COCH_3 = CH_3CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot COOR + NaBr$$

γ-Acetoxy-α-acetylbuttersäurealkylester, welche mit Semicarbazid sämtlich das gleiche *3-Methyl-4-acetoxäthylpyrazolon-1-carbonsäureamid*, $CH_3CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot N(CONH_2) \cdot N : C \cdot CH_3$, F. 163°, liefern. — *$\gamma$-Acetoxy-$\alpha$-acetylbuttersäuremethylester*, $C_9H_{14}O_5 = CH_3CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCH_3) \cdot COOCH_3$, durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Glykolbromacetin und Natriumacetessigsäuremethylester ohne Ggw. von A. im Ölbade auf 140—150°, Kp_{12}. 150—153°. — *γ-Acetoxy-α-acetylbuttersäureäthylester*, Kp_{12}. 147—150°. — *α-Acetoxäthylacetondicarbonsäuremethylester*, $CH_3CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(COOCH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot COCH_3$, durch einstündiges Erhitzen der Komponenten auf 120°, Kp_{20}. 152—155°. — *α-Acetoxäthylacetondicarbonsäureäthylester*, $C_{13}H_{20}O_7$, Kp_{20}. 162—165°. — Neben den beiden letzteren Estern entsteht gleichzeitig je ein kristallinisches Prod., der *Dioxyphenylessigsäuredicarbonsäuremethyl-* u. *-äthylester*, $(OH)_2^{3,5}C_6H(CH_2COOR)^1(COOR)_2^{2,6}$?, F. 143—143,5°, bezw. 98°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 99—101. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch, *Über ein Verfahren zur Spaltung der Gärungsmilchsäure in ihre optisch aktiven Komponenten.* Das Verf. beruht auf der Verschiedenheit der Eigenschaften des d-, l- u. r-Chininlaktats. Löst man die aus gleichen Molekülen Chinin und Gärungsmilchsäure gewonnene Verb. in der Hitze in dem gleichen Gewicht 70%ig. A. auf, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln des r-Chininlaktats + $1H_2O$ ab, welche bald die ganze M. zum Erstarren bringen. Läfst man diese Kristalle im verschlossenen Gefäfs in Berührung mit der Mutterlauge, so erscheinen bald oktaedrische Kristalle des d-Laktats, während die Nadeln gleichzeitig verschwinden. Man löst schliefslich den Rest der Nadeln durch Erwärmen der Fl. auf 40° auf, sammelt die Oktaeder u. konz. die Mutterlauge derart, dafs wiederum eine Lsg. von Chininlaktat im gleichen Gewicht 70%ig. A. erhalten wird. Mit dieser Lsg. wiederholt man die Trennung wie oben angegeben. Die Lsgg. müssen, wenn es nötig wird, durch Zusatz von Chinin alkal. erhalten werden. Nach der zweiten Wiederholung des Trennungsprozesses befreit man die Mutterlauge auf dem Wasserbade vom A., worauf sich beim Erkalten der wss. Fl. das l-Chininlaktat in feinen Nadeln mit $^1/_2$ Mol. Kristallw. abscheidet. Durch Umkristallisieren aus w. W. kann letzteres Salz gereinigt werden. Die Mutterlaugen, welche l- u. r-Laktat

enthalten, können von neuem dem eingangs beschriebenen Trennungsverf. unterworfen werden.

Das d-Chininlaktat + $1H_2O$ ist dimorph; es kristallisiert aus konz. h. Lagg. in Nadeln, aus w. oder k., alkoh. oder wss. Lagg. in pseudo-quadratischen Oktaedern, a : c = 1 : 1,8103 (WYROUBOFF). — Da die Eigenschaften der aus dem d-Chininlaktat dargestellten d-Milchsäure und des d-Zinklaktats von denjenigen, welche der Fleischmilchsäure und deren Zn-Salz zuerteilt werden, stark abwichen, stellte Vf. das Chininsalz der aus Fleischextrakt gewonnnen Milchsäure dar und konstatierte, daſs dasselbe mit dem oben beschriebenen d-Chininlaktat identisch ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 56—59. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

J. L. Hamonet, *Synthese des Pentamethylenglykols, $HO(CH_2)_5OH$, des Pimelinsäurenitrils und der Pimelinsäure.* Das Pentamethylenglykol wurde durch Überführung des Dibrompentans in das korrespondierende Diacetin und Verseifen des letzteren dargestellt. — *Pentamethylendiacetin*, $CH_3COO(CH_2)_5OCOCH_3$, farblose Fl. von sehr feinem, angenehmem Fruchtgeruch, Kp_{760}. 241°, erstarrt in einem Kältegemisch aus Eis und Kochsalz zu weiſsen Kristallen, F. +2°, D^{18}. 1,021. — *Pentamethylenglykol*, $OH(CH_2)_5OH$, dickliche Fl. von brennendem, bitterem Geschmack, Kp_{760}. 238—239°, Kp_{51}. 155°, D^{18}. 0,994, erstarrt in einer Kältemischung aus CO_2 und Ä. zu einer amorphen M. Die Konstitution des Glykols ergibt sich aus der Synthese des Pentamethylendiamylins aus Brommethylamyläther und der Mg-Verb. des Tetramethylenbromamylins:

$$C_5H_{11}(CH_2)_4MgBr + BrCH_2OC_5H_{11} = MgBr_2 + C_5H_{11}O(CH_2)_5OC_5H_{11}$$

und aus der Überführbarkeit des Dijodpentans in Pimelinsäure. — *Pimelinsäurenitril*, $NC(CH_2)_5CN$, durch Einw. von 2 Mol. KCN auf Dijodpentan, ziemlich bewegliche Fl., Kp_{14}. 175—176°, D^{18}. 0,949, erstarrt in einer Kältemischung von CO_2 und Ä. zu einer glasigen M. — *Pimelinsäure*, $COOH(CH_2)_5COOH$, Nadeln, F. 103°; das Ca-Salz ist in der Hitze schwerer l., als in der Kälte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 59—61. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

G. Blanc, *Neue Synthese der α,α-Dimethyladipinsäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 579; C. **1904**. I. 925.) Zur Darst. der *α,α-Dimethyladipinsäure* geht Vf. vom *2,2-Dimethylbutyrolakton*, $\overline{CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O}$, Kp. 202°, aus, welches in guter Ausbeute durch Reduktion des *α,α*-Dimethylbernsteinsäureanhydrids durch Na u. A. erhalten wird. Das von PERKIN (J. Chem. Soc. London **81**. 246; C. **1902**. I. 809) durch Zers. der 2,2-Dimethylglutakonsäure dargestellte 2,2-Dimethylbutyrolakton vom Kp. 207° dürfte *Isocaprolakton*, $\overline{(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$, sein. — Dieses 2,2-Dimethylbutyrolakton wird zunächst mit PBr_5, das Reaktionsprod. sodann mit A. behandelt und der entstehende *Bromester*, $C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, Kp_{10}. 100°, mit Natriumcyanessigester kondensiert. Der resultierende *Cyanester*, $C_2H_5OOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$, Kp_{15}. 205—210°, wird durch alkoh. Kalilauge verseift u. die entstehende *Säure*, $COOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)_2$, F. 167—168°, auf 180° erhitzt, wobei sie unter CO_2-Verlust in *α,α*-Dimethyladipinsäure, F. 87—88°, übergeht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 65—67. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

Katsuji Inouye, *Über das Vorkommen einer Lävulinsäure bildenden Atomgruppe in Nukleïnsäuren.* Lävulinsäure ist zuerst von KOSSEL u. NEUMANN als Spaltungsprod. von Nukleïnsäure beobachtet worden. LEVENE hat nun angegeben, daſs die Nukleïnsäure aus Rindermilz und Stierhoden bei der Spaltung mit H_2SO_4 keine Lävulinsäure liefert. Nimmt man die Hydrolyse mit der zehnfachen Menge

H_2SO_4 von 20 Vol.-Proz. bei 150° vor, so kann mit Ä. dem Gemisch Lävulinsäure entzogen und als Ag-Salz isoliert werden. Auch aus der Nukleïnsäure der Spermatozoen vom Hamo wurde bei entsprechender Behandlung Lävulinsäure erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 117—20. 2/7. 20/5.] Kyoto. Medizinisch-chem. Inst.) NEUBERG.

L. Bouveault u. A. Wahl, *Reaktionen der α,β-Diketobuttersäureester. I. Einwirkung von Phenylhydrazin.* Die α,β-Diketobuttersäureester, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot COOR$, reagieren, wie Vff. bereits S. 27 mitgeteilt haben, in der Kälte mit Phenylhydrazin unter B. von Monophenylhydrazonen, denen von den beiden möglichen Formeln I. $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOR$ und II. $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot COOR$ die letztere aus folgenden Gründen zuzuschreiben ist. Kocht man die essigsaure Lsg. des Phenylhydrazons eines Diketobuttersäureesters, so färbt sich die Lsg. immer dunkler u. scheidet beim Erkalten rubinrote Nadeln der *Rubazonsäure* von KNORR (LIEBIGs Ann. **238**. 192; C. **87**. 895), F. 181°, ab, deren Bildung nur bei Annahme der Formel II. zu erklären ist. Läßt man auf das Phenylhydrazon des Diketobuttersäureäthylesters 1 Mol. p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer-alkoh. Lsg. in der Hitze einwirken, so erhält man gemäß der Gleichung:

$$CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 =$$
$$C_2H_6O + H_2O + CH_3 \cdot \overline{C:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}$$

das *p-Nitrophenylhydrazon des Methylphenylketopyrazolons*, orangegelbe, bläulich reflektierende Nadeln, F. 198°, welches mit dem von BÜLOW (Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**. 3128; C. **99**. I. 347) durch Einw. von Phenylhydrazin auf p-Nitrobenzolazoacetessigester erhaltenen Prod. identisch ist.

Die Identität dieser beiden letztgenannten Verbb. spricht auch zu Gunsten der Hydrazoformel der sich vom Acetessigester ableitenden gemischten Azokörper. Läßt man auf die Verb. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(N:N \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, bezw. $CH_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$ ein weiteres Mol. Phenylhydrazin einwirken, so erhält man das gleiche *Phenylhydrazomethylphenylpyrazolon* vom F. 157—158°, welches auch bei der Einw. von Phenylhydrazin auf die Diketobuttersäureester in der Hitze gemäß der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + 2NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 =$$
$$C_2H_6O + 2H_2O + CH_3 \cdot \overline{C:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5}$$

entsteht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 134—36. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

Rudolf Ofner, *Über die Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Zucker.* Das früher von NEUBERG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 959; C. **1902**. I. 860) durch Einw. von käuflichem Benzylphenylhydrazin aus Fruktose erhaltene Prod. ist als Benzylphenylosazon angesprochen. Vf. hat gefunden, daß käufliches Benzylphenylhydrazin außer mit Benzalphenylhydrazon mit reichlichen Mengen gewöhnlichen Phenylhydrazins verunreinigt ist. Es reagieren nun Phenylhydrazin und Benzylphenylhydrazin gleichzeitig auf Fruktose unter B. des gemischten primär-sekundären *Phenyl-Benzylphenylosazons*. Auf Fruktose und Glucose reagiert absolut reines Benzylphenylhydrazin überhaupt nicht, dagegen erhält man ein identisches Prod. aus Benzylphenylhydrazin und Glucosephenylhydrazon und Osazon. Die Verb. hat die Zus. $C_{25}H_{26}O_4N_4$ und schmilzt wie die Substanz von NEUBERG bei 190°. Vf. weist darauf hin, daß auch VOTOČEK (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **27**. 708) bereits beobachtet hat, daß zwar reine Aldosen nicht, wohl aber deren Hydrazone mit sekundären Hydrazinen reagieren. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2623—25. 9/7. [27/6.] Prag. Chem. Lab. d. dtsch. Univ.) NEUBERG.

Berthelot, *Thermochemische Studien über die Auflösung und Polymerisation des Cyans.* Um die bei Auflösung und Polymerisation des C_2N_2 beobachteten Erscheinungen (S. 428) noch vollständiger zu charakterisieren, hat Vf. die Einw. des C_2N_2 auf W. und A. und die des KCN auf diese wss. und alkoh. C_2N_2-Lsgg. in thermochemischer Beziehung studiert u. dabei die Energieverluste, welche im Verlaufe dieser Operation eintreten, deutlich nachweisen können. (Im Anschluſs an dieses Ref. ist ein sehr bedauerliches Versehen zu berichtigen, das die beiden Reff. über Abhandlungen desselben Vfs. — S. 428—29 — betrifft. In diesen Referaten ist durchgehends statt „*Cyanwasserstoff*“ zu lesen „*Cyan*“ und statt „*HCN*“ zu lesen „C_2N_2“. Die Red.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 93—97. [11/7.*].)
DÜSTERBEHN.

C. Willgerodt u. Louis Brand, *Über Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen des 1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzols.* Vff. erhielten nach dem Verf. von LOUIS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 115) durch 8-stündiges Erhitzen molekularer Mengen von p-Toluidin und A. in Ggw. von Chlorzink im Autoklaven (Druck 30—40 Atmosphären) eine gelbrötliche M., die, in konz. HCl-Lsg. mit NH_3 versetzt, ein dunkelbraunes Öl abscheidet. Aus letzterem lieſs sich durch fraktionierte Dest. das zwischen 218—220° sd. *1-Methyl-3-äthyl-4-anilin*, $C_6H_3(CH_3)^1(C_2H_5)^3(NH_2)^4$, gewinnen. Das Sulfat dieser unbeständigen Base bildet Blättchen vom F. 241°. Der Stellungsnachweis für die in das Methylanilin eingeführte Äthylgruppe gelang durch Entfernung der Aminogruppe und Oxydation des Methyläthylbenzols zu *Isophtalsäure*. Bezüglich der Einzelheiten dieser Konstitutionsbest. muſs auf das Original verwiesen werden. Diazotiert man obiges Methyläthylanilin, gibt die rötliche Lsg. des Diazokörpers zu einer wss. KJ-Lsg. und erwärmt nach einiger Zeit auf dem Dampfbade, so läſst sich mittels Wasserdampf und fraktionierter Dest. des übergegangenen Öles *1-Methyl-3-äthyl-4-jodbenzol*, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)J$, gewinnen; silberweiſse, glänzende Blättchen (F. 34°), die bei warmer Witterung zu einer gelben Fl. zusammenschmelzen.

A. Jodoso- und Jodverbindungen. Beim Einleiten trockenen Cl-Gases in eine Eg.-Lsg. von Methyläthyljodbenzol unter Kühlung scheidet sich *1-Methyl-3-äthylphenyl-4-jodidchlorid*, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JCl_2$, aus; hellgelbe, leicht zerflieſsliche Nadeln (aus Eg.), F. 108°. — Verreibt man dieses Jodidchlorid mit NaOH, so erhält man *1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol*, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JO$, das bei 209° explodiert. — Acetat, $C_{12}H_{17}OJ$, helle Prismen. — Basisches Sulfat, $C_{18}H_{24}O_6J_2S$, leicht zersetzliche Prismen. — *1-Methyl-3-äthyl-4-jodobenzol*, $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)JO$, wurde nach WILLGERODTs Verf. zur Darst. von Jodoverbb. entweder durch Kochen der Jodosoverb. mit W. oder besser durch Behandeln des Jodidchlorids mit Na-Hypochloritlsg. erhalten; weiſse Blättchen, die bei 229° explodieren.

B. Jodiniumverbindungen. Verrührt man äquimolekulare Mengen der Jodoso- und Jodverb. mit der berechneten Menge frisch bereiteten Silberoxyds nach dem Verf. von V. MEYER und C. HARTMANN, so erhält man *Di-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumhydroxyd*, $[C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)]J \cdot OH$, in alkal. reagierender Lsg. von charakteristischem Geruch. — Jodid, gelbes, amorphes, sehr leicht zersetzliches Salz. — Bromid, weiſs, F. 162°. — Chlorid, weiſs, F. 120°; zers. sich beim Liegen an der Luft. — $HgCl_2$-Doppelsalz, wasserhelle Täfelchen, F. 197°. — Pt-Doppelsalz, orangegelb, F. 166° unter Zers. — Wird 1-Methyl-3-äthyl-4-jodosobenzol allmählich unter guter Kühlung in konz. H_2SO_4 gelöst, die Lsg. durch Eintragen von Eis verd., mit KJ behandelt u. das entstandene unl. Jodid mit feuchtem Silberoxyd verrieben, so erhält man eine stark alkal. reagierende, wss. Lsg. von *Monojoddi-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumhydroxyd* (I.). — Die freie Base konnte nicht im festen Zustande erhalten werden. — Jodid, gelber, amorpher Nd., F. 145° unter Zers. — Bromid, weiſs, amorph, F. 151°. — Pyrochromat, orangegelber Nd., wie das Jodid

leicht zers. F. ca. 76°. — Chlorid, weifses, amorphes Pulver, F. 157° unter Zers. — Pt-Doppelsalz, gelbes Pulver, F. 173°. — Durch Verreiben äquimolekularer Mengen o-Jodtoluol und 1-Methyl-3 äthyl-4-jodosobenzol mit feuchtem Silberoxyd erhielten die Vff. die schwach rosa gefärbte, alkal. reagierende und charakteristisch riechende Lsg. des *o-Tolyl-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumhydroxyds* (II.). — Jodid, gelbliches, amorphes Pulver, F. 168° unter Bräunung. — Bromid, weifser, amorpher Nd., F. 175° unter Dunkelfärbung. — Chlorid, weifses, amorphes Pulver, F. 177° unter Bräunung. — Pt-Doppelsalz, orangefarbenes Pulver, F. 176° unter Dunkelfärbung. — Pyrochromat, orangeroter Nd.

Werden je 10 g 1-Methyl-3-äthylphenyl-4-jodidchlorid und Acetylensilberchlorid nach dem WILLGERODTschen Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2107; C. **95**. II. 756) unter H_2O verrieben und einige Stunden lang mittels der Turbine verrührt, so erhält man durch freiwilliges Verdunsten der abfiltrierten Lsg. das *Dichloräthyl-1-methyl-3-äthylphenyl-4-jodiniumchlorid* (III.) in gelben Kristallen. Auf Zusatz von

I. $J \cdot C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)\!>\!J \cdot OH$ $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)$

II. $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\!>\!J \cdot OH$ $C_6H_4(CH_3)$

III. $C_6H_3(CH_3)(C_2H_5)\!>\!J \cdot Cl$ $C_2H_3Cl_2$

konz. NaCl-Lsg. zur Chloridlsg. scheidet sich das Salz als weifses, amorphes Pulver ab, F. 171° unter Zers. — Bromid, weifses, amorphes Pulver, F. 150° unter Zers. — Jodid, gelb, amorph, sehr unbeständig; F. ca. 96°. — Pt-Doppelsalz, orangegelber Nd., F. 132°. — $HgCl_2$-Doppelsalz, gelblichweifs, F. 121°. — Pyrochromat, gelbe Flocken, die beim Trocknen auf Ton in eine zähe M. übergehen. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 433—48. 3/6. Freiburg i/Br.) VOLLAND.

P. Brenans, *Jodverbindungen, erhalten mit Hilfe des m-Nitranilins.* (Forts. von S. 319.) Durch Einw. von Chlorjod auf m-Nitranilin in Ggw. von Eg. hatte Vf. neben Monojodnitranilin, $NH_2 \cdot C_6H_2J \cdot NO_2 \cdot 1,6,3$, und Dijodnitranilin, $NH_2 \cdot C_6H_2J_2 \cdot NO_2 \cdot 1,2,3,4$, ein weiteres Dijodnitranilin erhalten, dessen Konstitution er durch Überführung in Nitrodijodbenzol, $NO_2 \cdot C_6H_3J_2 \cdot 1,2,4$, Dijodanilin, $NH_2 \cdot C_6H_3J_2 \cdot 1,2,4$, und Dijodphenol, $OH \cdot C_6H_3J_2 \cdot 1,2,4$, als *Dijodnitranilin*, $NH_2 \cdot C_6H_2J_2 \cdot NO_2 \cdot 1,2,6,3$, ermittelte. Orangegelbe Nadeln, F. 149° (korr.), l. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. (vgl. MICHAEL und NORTON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 112). — *Dijodnitrobenzol*, $NO_2 \cdot C_6H_3J_2 \cdot 1,2,4$, gelbe Blättchen aus Chlf. + Lg., F. 101° (korr.), ll. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. — *Dijodanilin*, $NH_2 \cdot C_6H_3J_2 \cdot 1,2,4$, farblose Nadeln aus A., F. 96°. *Sekundäres Acetamid*, $(CH_3CO)_2N \cdot C_6H_3J_2$, durch einstündiges Kochen von 2 g Dijodanilin, 1 g Na-Acetat und 5 g Essigsäureanhydrid, farblose Nadeln aus 80%ig. A., F. 93°, ll. in A. und Eg. — *Dijodphenol*, $OH \cdot C_6H_3J_2 \cdot 1,2,4$, F. 72°. — KÖRNER (Jahresb. **1875**. 325) will durch Erhitzen von m-Dijodbenzol mit HNO_3 (D. 1,52) Nitrodijodbenzol, $NO_2 \cdot C_6H_3J_2 \cdot 1,2,4$, vom F. 168,4° erhalten haben. Tatsächlich ist diese Verb. aber, wie Vf. fand, ein *Dinitrodijodbenzol*. Dagegen entsteht Nitrodijodbenzol-1,2,4, wenn ein Gemisch von 6,5 g m-Dijodbenzol, 40 g Eg. und 40 g rauchender HNO_3 4 Stunden auf 80° erhitzt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 63—65. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. Wedekind u. **F. Oberheide**, *Die Isomeriefrage in der Reihe der asymmetrischen Tolylammoniumsalze.* I. (XVI. Mitteilung über das fünfwertige Stickstoffatom.) In der vorletzten Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3791; C. **1904**. I. 20) über Verbb. des asymmetrischen N hatte WEDEKIND gezeigt, dafs das Jodid der Ammoniumbase $N(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_5)OH$ in zwei Modifikationen erhalten werden kann, von denen die eine, labile und amorphe, leicht in die andere übergeht. Die

Existenzbedingungen für stabile Isomere, wie in dem Benzylallylmethylphenylammonium, sind also in diesem System nicht gegeben. Die Vff. haben nun an asymm. NH_4-Salzen der Toluidinreihe, u. zwar an den Homologen der früher beschriebenen Anilinbasen, weitere Studien über das Auftreten, bezw. Ausbleiben der Isomerie gemacht. Die vorliegende Abhandlung hat die p-Toluidinreihe zum Gegenstand. Die Unters. erstreckte sich in erster Linie auf das p-Tolylmethylallyläthyl- und das p-Tolylmethylallylbenzylhydroxyd. Das Jodid der ersten Base wurde auf zwei Wegen — durch Kombination von Methyläthyltolylamin und Jodallyl, bezw. Äthylallyltolylamin und Jodmethyl — dargestellt. Kombination 1 lieferte wie in der Anilinreihe direkt ein festes, kristallinisches Salz ohne hemiëdrische Flächenbildung; Kombination 2 ergab zunächst ein amorphes Prod., welches aber innerhalb weniger Stunden spontan in eine kristallinische Form übergeht, die sich chemisch und kristallographisch mit dem Jodid der ersten Kombination identisch erweist. Das Jodid zeigte mit dem entsprechenden Bromid keinen Isomorphismus. Es ergibt sich demnach, daſs die Stabilitätsunterschiede der verschiedenen Kombinationen des Systems $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_5)(CH_2{}^4 \cdot C_6H_4{}^1)N$ noch gröſser sind als in der Anilinreihe, so daſs eine Isolierung der labilen Form nicht gelingt. — Überraschenderweise war das Ergebnis bei Herst. des Systems *Benzylmethylallyl-p-tolylammoniumhydroxyd* ein analoges; es zeigte sich nämlich, daſs das auf den drei möglichen Wegen hergestellte Jodid in allen drei Fällen identisch ist; stabile Isomere konnten in keinem Falle aufgefunden werden. Dafür zeigte sich aber bei dem Jodid ein bemerkenswerter Dimorphismus; je nachdem man aus H_2O oder A. kristallisiert, erhält man verschiedene Kristallindividuen. Dagegen blieb auch hier die Isomorphie der Halogensalze aus.

Die Vff. haben ferner das höhere Homologe des eben genannten Jodids auf verschiedenen Wegen darzustellen versucht und zu diesem Zwecke einerseits Benzyljodid und Allyläthyl-p-toluidin, andererseits Allyljodid und Äthylbenzyl-p-toluidin kombiniert. Ein festes, kristallinisches Salz (*Äthylallyl-p-toluidinjodbenzylat*) konnte nur auf dem ersten Wege erhalten werden, während die zweite Rk. in nur geringer Ausbeute ein amorphes Salz (*Äthylbenzyl-p-toluidinjodallylat*) lieferte, welches auf keine Weise kristallisierte. Es kann in diesem Falle daher wohl Isomerie angenommen werden, deren exakter Nachweis jedoch noch zu erbringen sein wird.

Von den d-Kampfersulfonaten der drei homologen, asymm. NH_4-Salze konnte dasjenige des zuletzt beschriebenen Äthylbenzylallyltolylammoniums nicht kristallisiert erhalten werden; dagegen bilden die Kampfersulfonate des Äthylmethylallyl-p-tolyl- und des Benzylmethylallyl-p-tolylammoniums feste, wohl charakterisierte Salze, die der fraktionierten Kristallisation zwecks Spaltung in die optischen Antipoden der zu Grunde liegenden asymm. Base unterworfen wurden. Über die diesbezüglichen Verss. wurde bereits an anderer Stelle (Z. f. physik. Ch. **45**. 235; C. **1903**. II. 979) berichtet.

Bei dieser Gelegenheit wurden Verss. über die Aktivierung des α-Benzylallylmethylphenylammoniums wiederholt, die ergaben, daſs die Spaltung unter geeigneten Bedingungen erleichtert wird. $[\alpha]_D$ des aus dem Kampfersulfonat dargestellten *Jodids des d-α-Benzylallylmethylphenylammoniums* ist $+52{,}7°$; zeigt das Phänomen der Autoracemisation in Chlf.-Lsg.

Experimenteller Teil. I. *Äthylmethylallyl-p-tolylammoniumjodid*. *α) Äthylmethyl-p-toluidinjodallylat*, $C_{12}H_{20}NJ$. Das erforderliche *Äthylmethyl-p-toluidin* wurde aus Äthyl-p-toluidin u. Jodmethyl gewonnen; hellgelbe Fl., Kp_8. 218—220°; Pikrat, $C_{16}H_{18}O_7N_4$, gelbe Nadeln vom F. 78°; liefert mit Allyljodid das obige Jodid; rhombische (Fock) Kristalle mit 1 Mol. Chlf., F. 140—142° unter Zers.

β) Kombiniert man *Äthylallyl-p-toluidin* — hellgelbe Fl., Kp. 238°; Pikrat gelbe Nadeln vom F. 111° — mit Jodmethyl, so entsteht nach kurzer Zeit ein amorpher Nd., der nach acht Tagen in Äthylmethyl-p-toluidinjodallylat übergeht. — *Äthyl*

methylallyl-p-tolylammoniumbromid, $C_{12}H_{20}NBr$. B. aus Methyläthyl-p-toluidin und Allylbromid; monokline Kristalle aus Chlf.-Bzl., Zers. bei 173—174°. — *Äthylmethylallyl-p-tolylammoniumnitrat*, $C_{12}H_{20}N \cdot NO_3$. B. durch Zusatz von $AgNO_3$ zur alkoh. Lsg. des Jodids; farblose Nadeln aus Chlf., F. 95—97°. — *Äthylmethylallyl-p-tolylammonium-d-kampfersulfonat*, $C_{12}H_{20}N \cdot C_{10}H_{15}OSO_3$. B. aus dem Bromid u. d-kampfersulfosaurem Ag in Aceton und Essigester auf dem Wasserbade; farblose Nadeln aus Aceton; F. 160—161°; $[\alpha]_D = +12{,}31$, bezw. 12,49; durch fraktionierte Kristallisation unzerlegbar.

II. *Benzylmethylallyl-p-tolylammoniumjodid. Methylallyl-p-toluidin*, $C_{11}H_{15}N$. B. durch Einw. von Allylbromid auf Methyl-p-toluidin; Kp. 230—232°. Pikrat, $C_{17}H_{18}O_7N_4$, F. 124°. Liefert durch Einw. von Benzyljodid *Methylallyl-p-toluidinjodbenzylat*, $C_{18}H_{22}NJ$; trikline Kristalle, F. 144—146°; ist dimorph. Die Kombinationen von Allylbenzyl-p-toluidin mit Jodmethyl und Methylbenzyl-p-toluidin und Allyljodid führen zu dem gleichen Prod. Das erforderliche *Allyl-p-toluidin* wurde aus Jodallyl und Natriumformtoluid dargestellt; Kp. 232—234°. Oxalat, $C_{10}H_{13}N \cdot C_2H_2O_4$, Blättchen vom F. 150—151°; liefert mit Benzyljodid *Benzylallyl-p-toluidin*, $C_{17}H_{19}N$; Kp_{21}. 214—215°; Pikrat, Nadeln vom F. 138°. — *Benzylmethylallyl-p-tolylammoniumbromid*, $C_{18}H_{22}NBr$, rhomboedrisch-hemiëdrische Kristalle vom F. 146—147° unter Zers. Nitrat, $C_{18}H_{22}N \cdot NO_3$, farblose Nadeln aus Aceton und Ä., F. 134—136°.

Benzylmethylallyl-p-tolylammonium-d-kampfersulfonat, $C_{28}H_{35}O_4NS$, dargestellt aus dem Jodid u. Silber-d-kampfersulfonat; Kristalle vom F. 167—168°; $[\alpha]_D = +10{,}7$. Eine Aktivierung gelang nicht. — *Äthylbenzylallyl-p-tolylammoniumjodid*, $C_{19}H_{24}NJ$. Man erhält die kristallinische Modifikation durch Einw. von Benzyljodid auf Äthylallyl-p-toluidin; farblose Nadeln aus absol. A., F. 114—116°; das durch Umsetzung mit Silber-d-kampfersulfonat dargestellte *Äthylbenzylallyl-p-tolyl-d-kampfersulfonat* ist amorph. — Eine amorphe Modifikation des obigen Jodids entsteht aus Äthylbenzyl-p-toluidin und Benzyljodid. — *Äthylbenzyl-p-toluidin*. B. durch Einw. von Benzyljodid auf Äthyl-p-toluidin; Kp_{26}. 226°. Pikrat, $C_{23}H_{22}O_7N_4$, F. 138°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2712—27. 9/7. [22/6.] Tübingen. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

J. v. Braun, *Über Cyanbenzolsulfamide primärer Basen.* Benzolsulfanilid gibt, bei Ggw. von Alkali mit Bromcyan zusammengebracht, in glatter Umsetzung das leicht zu reinigende Phenylcyanbenzolsulfamid:

$$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot Na + BrCN = NaBr + C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CN,$$

das unter Eliminierung sowohl des Benzolsulfo- als auch des Cyanrestes leicht zu Anilin verseift wird. Eine praktische allgemeinere Bedeutung — als Reinigungsmittel für Basen primärer Natur — ist dieser Methode aber kaum beizumessen. — Die Cyanbenzolsulfamide werden am besten durch allmähliches Zusatz von 1 Mol. alkoh. KOH und 1 Mol. BrCN zu der alkoh. Lsg. der Sulfamide bereitet, nach Beendigung der Rk. durch H_2O ausgefällt, von anhaftendem Sulfamid durch Zerreiben mit Alkali befreit und entweder durch Umkristallisieren oder Vakuumdestillation gereinigt.

Das auf Zusatz von Na-Äthylat zu einer alkoh. Benzolsulfanilidlsg. ausfallende Na-Salz reagiert mit Bromcyan sehr schnell unter B. des *Phenylbenzolsulfocyanamids* (s. oben); kristallinisch (aus Ä.-Lg.), F. 66—67°; ll. in organischen Lösungsmitteln außer PAe. Diese Verb. und auch andere Verbb. dieser Körperklasse zeigen starke Schmelzpunktsdepression (Sinken des F. um 30—40°), wenn die zugehörigen nicht cyanierten Verbb. beigemengt sind. — *p-Tolylbenzolsulfocyanamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)CN$, F. 88°. — Das in der Literatur noch nicht beschriebene *Benzolsulfo-p-anisidid*, $C_6H_5SO_2NH \cdot C_6H_4OCH_3$ (F. 95—96°), ist ll. in verd. NaOH. Das

entsprechende *p-Anisylbenzolsulfocyanamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)CN$, ist kristallinisch, F. 90—91° (aus Ä.-Lg.). — *Methylbenzolsulfocyanamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$, harte Kristalle, F. 45—46°, Kp_{30}. 205°. — *Äthylbenzolsulfocyanamid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CN$, farbloses, schwer bewegliches Öl, Kp_{15}. 195°. Die sich vom o-Toluidin, o-Anisidin und anderen in o-Stellung substituierten aromatischen Aminen ableitenden Cyansulfamide wurden in schlechter Ausbeute erhalten und nicht weiter gereinigt. Das bei dieser Gelegenheit dargestellte, noch unbekannte *o-Chlorbenzolsulfanilid*, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, bildet spießige Kristalle (aus A.), F. 127°. Die Verseifung der Cyangruppe in den Benzolsulfocyanamiden findet nicht nur mit großer Leichtigkeit durch verd. SS. und Alkalien, sondern auch schon in der Kälte durch alkoh. NH_3 statt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2809—12. 23/7. [9/7.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) VOLLAND.

Béhal u. **Tiffeneau**, *Über einige Phenoläther mit Pseudoallylkette* $C(CH_3) : CH_2$. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 480. 561; C. **1901**. I. 724. 831.) Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf die korrespondierenden Ester entsteht neben dem tertiären A. $R \cdot C(OH)(CH_3)_2$ eine mehr oder weniger große Menge der Pseudoallylverb. $R \cdot C(CH_3) : CH_2$. Die B. dieser ungesättigten Seitenkette hängt damit zusammen, daß sich das Derivat $R \cdot C(CH_3)_2 \cdot OMgJ$ in Ggw. eines CH_3MgJ-Überschusses befindet, welcher JMgOH-entziehend wirkt. Die Bildungsgleichung der Pseudoallylderivate ist also richtiger wie folgt zu formulieren:

$$R \cdot C(CH_3)_2 \cdot OMgJ + JMgCH_3 = MgJ_2 + MgO + CH_4 + R \cdot C(CH_3) : CH_2.$$

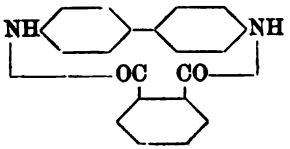
Will man das Pseudoallylderivat als Hauptprod. gewinnen, so muß man den Ester mit einem Überschuß von einem oder mehreren Mol. CH_3MgJ behandeln. — *o-Pseudoallylanisol*, Kp. 198—199°, D^{21}. 0,983, n_D = 1,5315; *m-Pseudoallylanisol*, Kp. 215—216°, D^0. 1,009, n_D = 1,5417; *p-Pseudoallylanisol*, Kp. 222°, F. 32°, n_D = 1,5423. — *Pseudoallylguajakol* (*Pseudoeugenol*), aus Vanillinsäureester, Kp. 257—258°, D^{15}. 1,0832, n_D = 1,5595. — *Pseudoallylveratrol* (*Pseudomethyleugenol*), aus Veratrumsäureester, Kp. 253—254°, D^{15}. 1,051, n_D = 1,5560. — *Pseudoallylmethylenbrenzkatechin* (*Pseudosafrol*), aus Piperonylsäureester, Kp. 238—239°, D^{15}. 1,124, n_D = 1,5619. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 139—41. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

R. Fosse, *Einwirkung einer Spur eines Salzes oder Ätzalkalis auf das Diphenylcarbonat*. Die Spaltung des Diphenylcarbonats in CO_2, Phenol u. *o-Phenoxybenzoesäurephenylester*, $2CO_3(C_6H_5)_2 = CO_2 + C_6H_5OH + C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot COOC_6H_5$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1074; C. **1903**. I. 1362) tritt außer in Ggw. einer Spur Na_2CO_3 auch bei Zusatz einer Spur von Trinatriumphosphat, Dinatriumarseniat, Natriumdi- u. -tetraborat, Mono- u. Dinatriumsalicylat, Natriumäthylat, NaOH oder KOH ein, während die beständigen Salze der ein- u. zweibasischen Mineralsäuren, wie KNO_3, $NaNO_3$, KCl, NaCl, K_2SO_4, Na_2SO_4, eine merkliche Zers. des Diphenylcarbonats nicht hervorrufen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 141—43. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

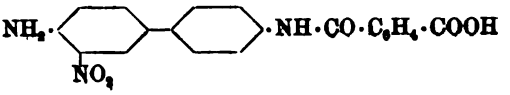
Gustav Koller, *Wechselwirkung zwischen Phtalsäureanhydrid und aromatischen Diaminen. I.* Während S. GABRIEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**. 2262) durch Zusammenschmelzen von äquimolekularen Mengen Benzidin u. Phtalsäureanhydrid das von BANDROWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**. 1181) charakterisierte *Diphtalyliminodiphenyl-4,4'* erhielt, gewann Vf. beim Kochen von Benzidin und Phtalsäureanhydrid in wässeriger Suspension ein von obiger Verb. gänzlich verschiedenes Produkt. Diphtalyliminodiphenyl enthält 2 Phtalsäurereste auf einen Benzidinkern, während das in wss. Suspension entstandene nur einen Phtalsäurerest auf eine Benzidingruppe enthält (Formel I.). Somit scheint die Ggw. von Wasser bei aro-

matischen Diaminen unter Umständen die B. eines anderen Substitutionsprod. zu veranlassen. Bei der Nitrierung dieser Verb. wurde neben einem Mononitroderivat eine in A. unl. Substanz gefunden, deren Konstitution und Eigenschaften erst festgestellt werden müssen. Beim kurzen Kochen der Nitroverb. in verd. Sodalsg. erhält man ein l. Prod., in dem sich mittels der Diazork. leicht eine freie Aminogruppe nachweisen läfst, das also wahrscheinlich ein nur in einer Aminogruppe substituiertes Phtalylderivat des Nitrobenzidins ist. Durch längeres Stehen oder kürzeres Erhitzen mit konz. NH_3-Lsg. entsteht ein in Alkalien unl., dagegen in SS. l. Prod., das mit dem im franz. Pat. 203 468 beschriebenen Mono-o-nitrobenzidin identisch ist. Vf. nimmt analog den Beobachtungen von BÜLOW und MANN beim Nitrosodiacet-p-phenylendiamin (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 977; C. **97**. I. 1166) für die aus dem Mononitrodiphenylenderivat entstandene Nitroaminodiphenylphtalaminsäure Konstitution II. an.

I.



II.



Werden 18,4 g Benzidin mit 20 g Phtalsäureanhydrid u. 400 ccm H_2O 8 Stdn. am Rückflufskühler unter Rühren gekocht, so erhält man *Diphenylenphtalsäurediamid-4,4'* (I.); gelbgrüne Körner (aus sd. Nitrobenzol), F. über 300°; unl. in Alkalien u. SS. — Läfst man zu einer Lsg. von 16 g dieser Verb. in 160 ccm konz. H_2SO_4 bei —5° bis —10° unter Rühren eine Lsg. von 5 g KNO_3 in konz. H_2SO_4 zutropfen und gieſst nach längerem Stehenlassen das Gemisch auf Eis, so resultiert *o-Mononitrodiphenylenphtalsäurediamid*, $C_{20}H_{13}O_4N_3$; gelbe Nadeln (aus A.), F. 225°; unl. in Alkalien und SS. — Kocht man dieses o-Nitroderivat unter Rückflufskühlung mit verd. Sodalsg. bis zur Lsg. der Substanz und fällt mit verd. Essigsäure, so gewinnt man die *4-Amino-3-nitrodiphenyl-4'-phtalaminsäure* (II.); orangegelbe Nadeln (aus verd. A.), F. 140°; sll. in kalter Sodalsg. — Das bereits oben erwähnte *o-Nitrobenzidin* erhält man aus Mononitrodiphenylenphtalsäurediamid entweder durch Stehenlassen oder schneller durch Kochen mit überschüssigem NH_3; rote Nadeln (aus verd. A.), F. 190°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2880—83. 23/7. [13/7.] Wien. Lab. f. chem. Techn. organ. Stoffe an der techn. Hochschule.) VOLLAND.

Ludwig Berend u. **Fritz Heymann**, *Über die Spaltungsprodukte des symmetrischen Dinitrobenzoylacetessigesters.* Im Anschluſs und in Ergänzung einer früheren Mitteilung (vgl. J. f. pr. Chem. [2] **65**. 290; C. **1902**. I. 1217) berichten die Vff. zunächst über Darst. und hierauf über Säure- und Ketonspaltung des s-Dinitrobenzoylacetessigesters. Sie haben festgestellt, daſs durch NH_3 der Ester noch energischer zerlegt wird als durch H_2SO_4, indem das Säureradikal des Esters abgespalten und dieser selbst in 2 Essigsäuremoleküle und 1 Alkoholmol. zerlegt wird. Von den durch dieser zweierlei Spaltungen erhaltenen s-Dinitroacetophenon, s-Dinitrobenzoylaceton, s-Dinitrobenzoylessigester u. s-Dinitrobenzamid sind das Monoketon und das Amid als sekundäre Spaltungsprodd. aufzufassen. Bezüglich der sonstigen Einzelheiten im theoretischen Teil sei auf das Original und den unten stehenden experimentellen Teil verwiesen.

Experimenteller Teil. I. Acylierung mit dem symm. Dinitrobenzoylchlorid. Das aus 70 g 1,3,5-Dinitrobenzoesäure und 69 g PCl_5 durch Erwärmen auf dem Wasserbade und darauffolgende fraktionierte Dest. im Vakuum erhaltene *s-Dinitrobenzoylchlorid* (I.) bildet weiſse Nädelchen (aus Bzl. u. Ä.), F. 74°.

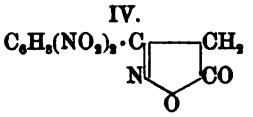
— Gibt man nach der von L. CLAISEN (LIEBIGs Ann. **291**. 70; C. **96**. I. 1192) ausgearbeiteten Methode zu 14,75 g Acetylaceton unter guter Kühlung u. beständigem Rühren 6,8 g Na — in absol. A. zu 136 ccm gelöst — und 34 g s-Dinitrobenzoylchlorid, löst nach 24 Stdn. in Eiswasser, schüttelt mit Ä. aus und säuert die alkal. Reaktionsfl. mit verd. Essigsäure an, so scheidet sich *s-Dinitrobenzoylacetylaceton* (II.) aus; gelbliche Nadeln (aus Aceton + Lg.), ll. in den meisten organischen Solvenzien; seine verd. alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ blutrot. Zahlreiche Verss., von diesem Triketon durch Behandlung mit NH_3 und fixem Alkali in wss. und alkoh. Lsg. die Acetylgruppen abzuspalten und so das s-Dinitroacetophenon u. s-Dinitrobenzoylaceton zu gewinnen, verliefen resultatlos; es wurde hierbei stets die freie s-Dinitrobenzoesäure zurückerhalten. — Die besten Ausbeuten an *s-Dinitrobenzoylacetessigester* (III.) liefert folgende Methode, wobei 34 g Acetessigester, 12 g Na —

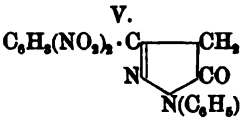
I. $s\text{-}C_6H_3\langle^{(NO_2)_2}_{COCl}$ II. $s\text{-}(NO_2)_2C_6H_4CO\rangle CHCOCH_3$ III. $s\text{-}(NO_2)_2C_6H_3\text{—}CO\rangle CHCOOC_2H_5$

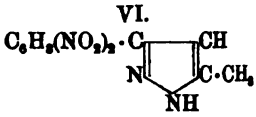
gelöst in absol. A. zu 200 ccm — und 60 g in 1200 ccm absol. Ä. gel. s-Dinitrobenzoylchlorid angewandt wurden. Nachdem die Hälfte der Äthylatlsg. zu dem Acetessigester hinzugegeben ist, läfst man langsam u. unter starkem Rühren mittels der Turbine 600 ccm der äther. Chloridlsg. zufliefsen (Temperatur nicht über 10°). Nach 1stünd. Stehen wird mit dem allmählichen Zusatz des Äthylats u. Chlorids fortgefahren, nach einigem Stehenlassen das Na-Salz abgesaugt, in eiskaltem W. gelöst, unter Kühlung mittels verd. H_2SO_4 zersetzt und mit wenig Ä. gewaschen. (Ausbeute 84%.) Dieser Diacylessigester bildet weifse Nadeln (aus Methylalkohol) oder Prismen (aus Essigester + PAe.), F. 88—89°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Aceton, l. schon in Alkalicarbonaten; in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ Rotfärbung.

II. Die Säurespaltung des symm. Dinitrobenzoylacetessigesters wurde in der Weise ausgeführt, dafs die feingepulverte Substanz unter Rühren mit der Turbine in die 15fache Menge 10%ig. alkoh. NH_3 eingetragen und die Lsg. allmählich bis auf 40° auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wobei ein ziegelroter, teils flockiger, teils kristallinischer Körper sich abschied, der nach 12stünd. Stehen abgesaugt wurde. Er bestand aus einem Gemisch von reinem Dinitrobenzoylessigester, dem NH_4-Salz des Esters und aus s-Dinitrobenzamid und wurde mit Ä. und Essigsäure behandelt. Das dabei zurückbleibende *s-Dinitrobenzamid*, $s\text{-}(NO_2)_2\cdot C_6H_3CONH_2$ war mit der von VOIT (LIEBIGs Ann. **99**. 105) erhaltenen Verb. identisch; schillernde Blättchen (aus W.), Nadeln (aus A., Bzl. oder Chlf.) F. 183° (nach MURETOW 177°) — *s-Dinitrobenzoylessigester*, $C_6H_3(NO_2)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5$, bildet weifse Blättchen (aus sd. A. oder Methylalkohol); F. 73°; sll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, zll. in h. W., wl. in Lg. Beim Umkristallisieren des Esters wurden aus den Mutterlaugen um 100° höher schmelzende Kristalle erhalten, die nach nochmaligem Umlösen u. Trocknen wieder in den bei 73° schm. Körper übergingen. Eine Eg.-Lsg. des Esters, mit einer konz. wss. Hydroxylaminchlorhydratlsg. und Na-Acetat versetzt, lieferte *γ-s-Dinitrophenylisoxazolon* (IV.); weifse, allmählich sich rötlich färbende prismatische Nadeln (aus absol. A. + W.), F. 173—175° unter lebhafter Zers. und N-Entw.; sll. in Eg., Chlf. und Aceton, zl. in A., swl. in Ä., Bzl. und Lg., unl. in W. Seine alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ tiefrote, tintenähnliche Färbung. — Phenylhydrazin gibt mit einer Eg.-Lsg. obigen Esters *1-Phenyl-3-s-dinitrophenyl-5-pyrazolon* (V.); feine, hellgelbe Nadeln (aus absol. A.), prismatische Nadeln (aus Eg.), F. 227° nach vorheriger Bräunung; ll. in A., Chlf., Bzl., Aceton und Eg., wl. in Lg. und Ä., fast unl. in W. Das Pyrazolon ist ll. in wss. Alkalien und Alkalicarbonaten und in konz. anorganischen Säuren mit Ausnahme von HCl.

III. Die Ketonspaltung des symm. Dinitrobenzoylacetessigesters führt außer zu CO_2, A. und Essigsäure zu s-Dinitrobenzoylaceton und s-Dinitroacetophenon. Man kocht den Diacylessigester mit der 6fachen Menge 30—40%ig. H_2SO_4 am Rückflußkühler, bis keine CO_2-Abspaltung mehr stattfindet. Verreibt man nun die Reaktionsm. mit 2%ig. NaOH, so bleibt s-Dinitroacetophenon ungelöst, während aus der abfiltrierten dunkelroten, alkal. Fl. mittels H_2SO_4 das *s-Dinitrobenzoylaceton*, $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_2COCH_3$, gefällt wird; schwach gelbliche Nadeln (aus A., Methylalkohol oder Lg.), F. 121°; sll. in den meisten organischen Solvenzien, sowie in Ätzalkalien, fast unl. in k. W. Mit $FeCl_3$ gibt es die typische Rotfärbung, und mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin reagiert es leicht unter B. von Pyrazolen: *3-s-Dinitrophenyl-5-methylpyrazol* (VI.), weiße Nädelchen (aus Chlf.

IV. 

V. 

VI. 

oder A.), F. 220°; sll. in Eg., Aceton, zl. in A. und Ä., swl. in W. und Lg. — *1-Phenyl-3-s-dinitrophenyl-5-methylpyrazol*, $C_{16}H_{12}O_4N_4$, fast weiße, rhombische, schillernde Tafeln (aus absol. A.), F. 179°; ll. in Bzl., Aceton, Eg. und Bzl., swl. in W., Ä. und Lg. Die beiden Pyrazole sind ll. in konz. SS., geben in alkoh. HCl mit wss. Platinchloridlsg. einen weißen, kristallinischen Nd. und sehr leicht die KNORRsche Pyrazolrk.

Das Hauptprod. bei der Ketonspaltung (s. o.) ist *s-Dinitroacetophenon*, s-$(NO_2)_2$-$C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, gelbliche, seidenglänzende Blättchen (aus 95%ig. A. oder W.), weiß (aus sd. PAe. vom Kp. 70—100°), F. 82—84°; ll. in Eg., Chlf., Bzl. u. Essigäther. — *Oxim* (*s-Dinitrophenylmethylketoxim*), $C_8H_7O_5N_3$, weiße Nadeln (aus sd. W.), F. 122°; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. und Eg., l. in h. Lg. und W. — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_4N_4$; purpurfarbene Nadeln (aus absol. A.), F. 212°; zll. in Eg., wl. in A., Ä. und Bzl., swl. in Lg. und unl. in W. — Sättigt man eine Lsg. äquimolekularer Mengen von s-Dinitroacetophenon und m-Nitrobenzaldehyd in absol. A. unter Kühlung mit HCl-Gas und läßt mehrere Wochen stehen, so scheidet sich *m-Nitrobensyliden-s-dinitroacetophenon*, s-$(NO_2)_2C_6H_3$—$CO \cdot CH{=}CHC_6H_4 \cdot NO_2$, aus; gelbes, mikrokristallinisches Pulver (aus Eg.), F. 226°; l. in Eg. und Aceton, unl. in W., A. und Ä. — Durch partielle Reduktion mittels Zinnchlorür, das in gesättigter, alkoh. HCl gelöst war, wurde aus dem s-Dinitroacetophenon das *s-Nitroaminoacetophenon*, $C_6H_3(COCH_3)^1(NH_2)^3(NO_2)^5$, erhalten; citronengelbe Nadeln (aus sd. W.), F. 156 bis 158°. — Eine vollständige Reduktion der Nitrogruppen in obigem Dinitroketon mittels Sn und 25%ig. HCl ergab *s-Diaminoacetophenon*, s-$(NH_2)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$; hellgelbe Blättchen (aus A.), Prismen (aus Ä.) und Nadeln (aus W.), F. 133—134°; ll. in SS. — *s-Diacetyldiaminoacetophenon*, s-$(NH \cdot COCH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$; weiße Nadeln (aus verd. A. + H_2O), F. 210°; sll. in A. und Essigäther; zl. in W., swl. in Ä., Lg. und Bzl. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 449—73. 3/6. Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

VOLLAND.

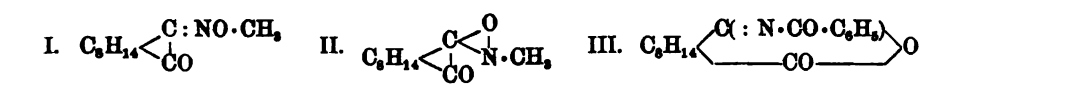
Martin Onslow Forster, *Studien in der Kampfanreihe. Teil XIV. Isonitrosokampfer.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 331.) *Isonitrosokampfer-O-methyläther* (I.), durchsichtige Platten aus A., ist ll. in PAe., h. A., zl. in sd. W. und liefert beim Kochen sowohl mit alkoh. HCl wie auch mit alkoh. Na-Äthylat α-Kampfernitrilsäure; Zn und Eg. reduzieren zu Aminokampfer. *Benzoylaminokampfer*, $C_{17}H_{21}O_2N$, schm. bei 132°. Das Oxim des Isonitrosokampfer-O-methyläthers, Nadeln aus verd. A. oder Prismen aus absol. A., ist unl. in h. W., sll. in absol. A. — *Isonitrosokampfer-N-methyläther* (II.) hat Kp_{430}. 233° unter geringer Zers.; der bei der Reduktion dieser Verb. entstehende *Methylaminokampfer* hat

Kp_{760}. 237—238° und liefert ein aus A. in roten Nadeln kristallisierendes Pt-Salz, $(C_{11}H_{19}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$, das sich bei 115° schwärzt.

Das bei der Oxydation des Isonitrosokampfers mittels alkal. Ferricyankaliums sich bildende *Peroxyd*, $C_{20}H_{28}O_4N_2$, scheidet sich zunächst als blaſsgelbes, anscheinend H_2O-haltiges Pulver aus, kristallisiert aus Essigester in blaſsgelben Nadeln und schm. in kristallisiertem Zustande bei 96° zu einer tiefroten Fl., die sich sofort unter Gasentw. zers.; läſst man das nicht umkristallisierte Prod. im Exsikkator stehen, so wird H_2O abgegeben u. eine farblose, auch bei der Oxydation des Peroxyds an der Luft oder mittels k. verd. HNO_3 entstehende *Verbindung* $C_{20}H_{28}O_5N_2$ gebildet: Nadeln aus verd. A., F. 172—173° unter Gasentw. Bei der Oxydation des Peroxyds an der Luft entsteht ferner eine *Verbindung* $C_{20}H_{30}O_4N_4$, Prismen aus sd. A., Zersetzungspunkt 262°, unl. in PAe., wl. in sd. W., zl. in sd. A. — $POCl_3$ verwandelt das lufttrockne Peroxyd in eine *Verbindung* $C_{20}H_{28}O_4N_2$, hellbraune, sphärische Aggregate aus A., F. 207° unter Gasentw., sll. in Bzl., h. A.; Hydroxylamin ergibt ein Gemisch von Kampferchinon-α- und -β-dioxim; Zn und NaOH reduzieren zu Aminokampfer, Zn u. Eg. zu Aminokampfer u. Isonitrosokampfer.

Bei der Äthylierung des *hochschmelzenden Isonitrosokampfers* mittels Na-Äthylat u. Jodäthyl resultiert *Isonitrosokampferäthyläther*, Prismen aus A., F. 71°, $[\alpha]_D^{18}$ = +196,9° (0,5026 g in 25 ccm Chlf.). — Der *niedrigschmelzende Isonitrosokampfer* ergibt bei der Methylierung mit CH_3J bei Ggw. von Ag_2O den gleichen Isonitrosokampfer-O-methyläther (F. 107°), wie er aus der beständigen Modifikation erhalten wird. — Benzoylierung der niedrigschm. Modifikation nach SCHOTTEN-BAUMANN ergibt annähernd gleiche Mengen des farblosen (F. 136°) und des gelben (F. 105°) Benzoylderivats, wogegen in Pyridinlsg. lediglich letzteres gebildet wird; bei der Benzoylierung des hochschm. Isonitrosokampfers sowohl in Pyridinlsg. wie nach SCHOTTEN-BAUMANN entsteht ausschlieſslich das farblose Benzoylderivat. — Das durch Behandlung von Kampferoxim mit m-Nitrobenzoylchlorid in alkal. Lsg. zu gewinnende *m-Nitrobenzoylkampferoxim*, Nadeln aus A. vom F. 89—90°, hat $[\alpha]_D^{21}$ = —33,8° (0,48 g in 25 ccm Chlf.) u. ergibt bei der Hydrolyse mittels alkoh. Kalis gewöhnliches Kampferoxim (F. 118°).

Bei der Einw. von Hydroxylamin auf den farblosen *Benzoylisonitrosokampfer*, für welchen die früher (C. **1903**. I. 1353) aufgestellte Formel (III.) nicht mehr auf-



recht erhalten werden kann, entstehen Benzoesäure und Kampferchinon-β-dioxim; Reduktion mit Zn und Eg. ergibt Aminokampfer; alkoh. NH_3 reagiert unter B. von NH_4-Benzoat, Äthylbenzoat, α-Kampfernitrilsäureester u. einer *Verbindung* $C_{20}H_{28}O_2N_2$, Nadeln aus h. Essigester, F. 154°, sll. in h. Essigester. Bei Einw. des K-Derivats des Isonitrosokampfers auf die farblose Benzoylverb. entsteht das gleiche Isonitrosokampferanhydrid, wie es aus dem gelben Benzoylderivat (J. Chem. Soc. London **83**. 530; C. **1903**. I. 1136) erhalten wurde. — Die Zers. der Benzoylderivate unter der Einw. des Lichts vollzieht sich im Sinne der Gleichung:

$$2C_{17}H_{19}O_3N = C_{20}H_{28}O_2N_2 + C_{14}H_{10}O_3.$$

Phenylhydrazin reagiert nur mit dem unbeständigen Isonitrosokampfer unter B. von *Isonitrosokampferphenylhydrazon*, F. 138°; dasselbe wird jedoch durch Benzaldehyd in den beständigen Isonitrosokampfer (F. 152°) umgewandelt.

Das Monacetyl-α-dioxim des *Kampferchinons*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$, durchsichtige Prismen aus A., hat F. 148—149° unter Gasentw. und ist sll. in absol. A., swl. in PAe., W. — Das Dibenzoyl-α-dioxim, $C_{24}H_{24}O_4N_2$, weiſse Nadeln aus absol. A., hat F. 153°,

$[\alpha]_D^{20}$ = —59,3° (0,5025 g in 25 ccm Chlf.) und ist ll. in sd. Essigester, h. Eg., wl. in PAe. — Das Diacetyl-β-dioxim, $C_{14}H_{20}O_4N_2$, Nadeln aus A. vom F. 119°, ist inaktiv; das Dibenzoyl-β-dioxim, $C_{24}H_{24}O_4N_2$, Nadeln aus h. konz. A. vom F. 189° oder hexagonale Prismen aus k. verd. A. vom F. 191°, hat $[\alpha]_D^{20}$ = +3,3° (0,5013 g in 25 ccm Chlf.). — Bei der Benzoylierung des β- oder auch des δ-Dioxims in Pyridinlsg. resultiert eine mit letztgenannter Dibenzoylverb. isomere *Verbindung* $C_{24}H_{24}O_4N_2$: Nadeln aus h. A., F. 134°, sll. in h. A., sl. in sd. PAe., $[\alpha]_D^{21}$ = +51,6° (0,6897 g in 25 ccm Chlf.); bei der Hydrolyse dieser Verb. mittels alkoh. Kalis entsteht eine unterhalb 260° nicht schm., aus A. in Nadeln kristallisierende, in Essigester swl. *Verbindung* $C_{10}H_{16}O_2N_2$, die sich von den vier Kampferchinondioximen dadurch unterscheidet, daſs eine Lsg. in 2%ig. NaOH sich gegen $FeSO_4$ indifferent verhält. — Das Monobenzoylderivat des γ-Dioxims, $C_{17}H_{20}O_3N_2$, prismatische Nadeln aus absol. A. vom F. 172° unter Gasentw., ist zwl. in absol. A., wl. in Chlf. und hat $[\alpha]_D^{20}$ = +20° (0,5006 g in 50 ccm Chlf.); mit HNO_2 reagiert es unter B. einer *Verbindung* $C_{17}H_{16}O_4N_2$, farblose Prismen aus A., F. 112°. — Das Dibenzoyl-γ-dioxim des Kampferchinons, $C_{24}H_{24}O_4N_2$, Prismen aus A. vom F. 159°, hat $[\alpha]_D^{20}$ = —7,1° (0,3514 g in 25 ccm Chlf.) und wird durch Na-Äthylat zu Kampferchinon-γ-dioxim, F. 138° (nicht 135°, wie früher angegeben), hydrolysiert, ohne daſs ein Monobenzoylderivat als Zwischenprod. zu isolieren ist. (J. Chem. Soc. London 85. 892—913. 30/6. London SW. South Kensington. Royal College of Science.) HENLE.

Heinrich Haensel, *Ätherische Öle. Klettenwurzelöl* (Ausbeute 0,176%) ist ein bräunlichgelbes, sauer reagierendes Öl; D^{25}. 0,9695; α_D^{20} = +1,24°; SZ. 135,5; VZ. 236,6; sll. in 80%ig. A. Die in einer früheren Mitteilung über dieses Öl erwähnte Fettsäure wurde als *Palmitinsäure* charakterisiert. — Die Dest. des breitblättrigen und des gewöhnlichen schmalblättrigen Salbeis ergab ganz verschiedene Prodd.: *Salbeiöl aus breitblättrigem Salbei* (Ausbeute 0,879%); goldgelbes, stark nach Kampfer riechendes Öl; D^{15}. 0,9084; α_D = —19,06°; VZ. 13,5, AZ. 43,5; 1 g löst sich in 15 g 80 Vol.-%ig. A. nicht ganz klar. — *Salbeiöl aus schmalblättrigem Salbei* (Ausbeute 1,92%); bräunliches Öl vom eigentlichen Salbeigeruch; D^{15}. 0,9250; α_D = +13,36°; VZ. 10,75; AZ. 48; 1 g löst sich klar in 0,95 g 80 Vol.-%ig. A. — *Schierlingskrautöl* aus dem Kraut (ohne Blüten) von Conium maculatum (Ausbeute 0,0765—0,0783%); schwarzbraunes, sauer reagierendes Öl von widerlichem Geruch und Geschmack, das bei niederer Temperatur Stearopten abscheidet. D^{15}. 0,9502; SZ. ca. 60; VZ. ca. 70. Das mittels Wasserdampf rektifizierte Öl (25,15% des rohen Öls) ist bräunlich, reagiert sauer und hat denselben Geruch. D^{20}. 0,9310; $[\alpha]_D^{20}$ = —12,4° (in alkoh. Lsg.); VZ. 36; es ist ll. in 90%ig. A. Aus dem bei der Rektifizierung bleibenden Rückstand wurde Palmitinsäure isoliert. — *Schierlingsessenzöl* (Ausbeute 0,0179%), schwarzbraunes, neutral reagierendes Öl von widerlichem Geruch u. Geschmack; D^{15}. 0,8949; VZ. 34. Bei der Rektifizierung gingen 51% eines grünlichgelben, in 96% A. sll., in 80%ig. A. wl. Öles über; D^{15}. 0,8313; α_D = —2,16°. (Bericht über das zweite Vierteljahr 1904. Pirna i. S. u. Aufsig i. Böhmen.) VOLLAND.

J. Hetper und **L. Marchlewski**, *Zur Kenntnis des Blutfarbstoffs; über die Formel des Hämins.* II. vorläufige Mitteilung (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 38; C. **1904**. I. 892). Die noch immer offene Frage, ob bei der Behandlung von Oxyhämoglobin mit Eg. in das Molekül des Hämins ein Acetylrest eintritt, haben die Vff. dadurch zu entscheiden gesucht, daſs sie die Essigsäure durch Propionsäure ersetzten. Die auf beiden Wegen erhaltenen Hämine waren absolut identisch, das Präparat besaſs die Zus. $C_{34}H_{33}O_4ClFe$. Bezüglich der Lage der sichtbaren und ultravioletten Absorptionsbänder siehe das Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 65—69. 2/7. [16/5.] Krakau.) NEUBERG.

Constantin Béis, *Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf Phtalimid und Phenylphtalimid* (II.). (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 987; C. **1904**. I. 1446.) Vf. faſst die bei der Einw. der Organomagnesiumverbb. auf Phtalimid und Phenylphtalimid entstehenden Verbb. neuerdings als Derivate des Phtalimidins, z. B. $CO<^{NH}_{C_6H_4}>C:CH\cdot CH_3$, auf, und zwar aus folgenden Gründen. — 1. Läſst man Phenylmagnesiumbromid auf Phtalimid einwirken und zers. das Reaktionsprod. mit W., so erhält man einen Körper vom F. 160°, ll. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in h. W., von der Formel I. In den Fällen, wo sich zwischen dem die OH-Gruppe tragenden C-Atom u. der angelagerten Gruppe eine Doppelbindung nicht herstellen kann, bleibt also die Abspaltung von W. aus. — 2. Bei der Einw. von C_3H_5MgBr auf Isobutylidenphtalimidin mit nachfolgender Zers. des Reaktionsprod. durch W. wird Isobutylidenphtalimidin ohne Gasentw.

I. $CO<^{NH}_{C_6H_4}>C(OH)\cdot C_3H_5$ II. $CO<^{NAg}_{C_6H_4}>C:CH\cdot CH_3$ III. $CO<^{NAg}_{C_6H_4}>C:CH\cdot CH(CH_3)_2$

regeneriert. Das C_3H_5MgBr reagiert also durch Ersatz eines H-Atoms durch MgBr nach Art gewisser Körper, welche die NH-Gruppe enthalten. — 3. Äthyliden- und Isobutylidenphtalimidin bilden in verd. alkoh. Lsg. auf Zusatz von alkoh. $AgNO_3$-Lsg. und verd. NH_3 Silberverbb. von der Formel II. u. III., wodurch sie sich den Imiden, vor allem dem Phtalimidin von Graebe nähern. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 61—62. [4/7.*].) Düsterbehn.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* (X. Abhandlung.) *Über die Überführung der Hydrazide der n-Buttersäure in heterocyklische Verbindungen* (in Gemeinschaft mit **Gustav Zinsser**). Kocht man 22,2 g n-Buttersäureäthylester mit 15 g Hydrazinhydrat 3 Tage lang am Rückflufskühler u. fraktioniert das Reaktionsprod. im Vakuum, so geht bei 138° (20 mm) *n-Buttersäurehydrazid*, $C_3H_7\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, über; sehr hygroskopische Nadeln (aus Ä.), F. ca. 44°; ll. in W., A. und Ä., reduziert ammoniakalische Silberlsg. schon in der Kälte. — HCl-Salz, weifses Kristallpulver, F. 148°; ll. in W. und A., unl. in trockenem Ä. und Chlf. Nebenbei entsteht etwas Dibutyrylhydrazid. — *Benzalbutyrylhydrazid*, $C_{11}H_{14}ON_2$, gelbliche Nädelchen (aus h. A.), F. 98°. — *Acetonbutyrylhydrazid*, $C_7H_{14}ON_2$, glänzende Kristallblättchen, F. 82°; ll. in W., Aceton, A. und Ä.; reduziert ammoniakalische Silberlsg. beim Erhitzen. — Wird Buttersäurehydrazid im Bombenrohr 8 Stdn. lang auf 180° erhitzt, so erhält man nach Zusatz von trocknem Ä. in Kältemischung *C-Dipropyl-s-dihydrotetrazin* (I.); glänzende Kristallblättchen (aus Ä.-A.), F. 179°; ll. in W., A. und Eg., wl. in Bzl., fast unl. in trocknem Ä. Gibt mit $AgNO_3$ keinen Nd. und reduziert nicht Silberlsg. Die besten Ausbeuten an *symm.-sek. Butyrylhydrazid*, $C_3H_7\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_3H_7$, erhält man durch allmähliches Zutropfenlassen von 3,2 g Hydrazinhydrat zu Buttersäureanhydrid unter Kühlung. Bezüglich der anderen Darstellungsverff. sei auf das Original verwiesen. Dieses kristallinische Dibutyrylhydrazid (F. 168° aus h. A., Kp_{24}. 214°) ist ll. in w. A., zl. in h. W. und reduziert ammoniakalische Silberlösung erst auf Zusatz von NaOH. Mit Cu-Acetatlsg. entsteht ein schmutziggrünes Cu-Salz. — *Dipropylfuro-(b,b$_1$-)diazol* (II.) entsteht als Nebenprodukt bei der Darst.

I. $C_3H_7\cdot C<^{NH—N}_{N—NH}>C\cdot C_3H_7$ II. $C_3H_7\cdot C<^{N—N}_{O}>C\cdot C_3H_7$

des Dibutyrylhydrazids aus Ester und Hydrazid, bezw. Hydrazinhydrat oder durch Erhitzen von Dibutyrylhydrazid mit wasserentziehenden Mitteln ($ZnCl_2$). Ein Vers., Tetrabutyrylhydrazid durch 2 Tage langes Erhitzen von Buttersäurehydrazid mit

einem Überschuſs von Buttersäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 150° darzustellen ergab nur obiges Dipropylfurodiazol; farblose Fl., Kp_{760}. 227°, Kp_{19}. 123°; ll. in W., A. und Ä.; ist gegen Alkalien und SS. bei kürzerem Erhitzen beständig und gibt mit $HgCl_2$-Lsg. eine milchige Emulsion.

Erhitzt man ein inniges Gemenge von Dibutyrylhydrazid u. P_2S_5 im Vakuum bis auf 200°, so geht *Dipropylthio-(b,b$_1$-)diazol* (III.) über; gelbliche Fl. von eigentümlichem Geruch, Kp_{13}. 127°; ll. in A., Ä. u. Chlf., wl. in W., gibt mit $HgCl_2$ u. $AgNO_3$ in konz. Lgg. weiſse Ndd. — Werden 10 g Dibutyrylhydrazid mit 100 g Chlorzinkammoniak innig verrieben, am Rückflufskühler 3 Stdn. lang im Luftbad auf 250° erhitzt, so läſst sich in geringer Menge *Dipropylpyrro-(b,b$_1$-)diazol* (IV.) isolieren, das in besserer

III. $C_3H_7 \cdot C\langle \begin{matrix} N-N \\ -S- \end{matrix} \rangle C \cdot C_3H_7$ IV. $C_3H_7 \cdot C\langle \begin{matrix} N-N \\ -NH- \end{matrix} \rangle C \cdot C_3H_7$

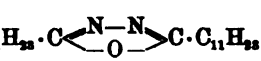
Ausbeute als Nebenprod. bei der Darst. des Dibutyrylhydrazids aus Hydrazinhydrat u. Ester erhalten wurde. Auch Dipropyl-s-dihydrotetrazin wird durch gasförmige HNO_2 in obiges Pyrrodiazol übergeführt (vgl. Original). Letzteres bildet eine sehr hygroskopische, kristallinische M., F. 70°; ll. in W., Eg., A., Ä., Chlf. u. Bzl. — Ag-Salz, weifs, kaum l. in NH_3. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 486—96. 3/6. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* (XI. Abhandlung.) *Über die Überführung der Isobuttersäure in heterocyklische Verbindungen* (in Gemeinschaft mit **Leo Gutmann**). Kocht man 15 g Hydrazinhydrat mit 20 g Isobuttersäureäthylester am Rückflufskühler 3 Tage lang, so scheidet sich beim Erkalten *Isobutyrylhydrazid*, $(CH_3)_2\rangle CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, aus; weifse Nadeln (aus Ä.-A.), F. 104°; sll. in W. u. A., wl. in trocknem Ä., reduziert ammoniakalische Silberlsg. schon in der Kälte, FEHLINGsche Lsg. beim Erwärmen. — *Benzalisobutyrylhydrazid*, $C_{11}H_{14}ON_2$, gelbliche Nädelchen (aus h. A.), F. 103°. — *Acetonisobutyrylhydrazid*, $C_7H_{14}ON_2$, Kristalle (aus Aceton), F. 90—91°; sll. in W. u. A., l. in Ä. u. Aceton; reduziert ammoniakalische Silberlsg. beim Erwärmen. — Durch Erhitzen des Monohydrazids in der Bombe auf 270° erhält man *C-Diisopropyl-s-dihydrotetrazin*, $C_8H_{16}N_4$; weifse Blättchen (aus Ä.-A.), F. 221° unter Gasentw., ll. in W. und A., wl. in Ä. — Versetzt man 20 g Isobuttersäureanhydrid mit 6,4 g Hydrazinhydrat tropfenweise in der Kälte und erwärmt hierauf noch einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich *Diisobutyrylhydrazid*, $(CH_3)_2\rangle CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH\langle (CH_3)_2$, aus; weifse Nädelchen (aus A.), F. 239°; ll. in h. A., wl. in W. unl. in Ä. — Werden 5 g dieser Verb. mit 10 g Isobuttersäureanhydrid 2 Tage lang in der Bombe auf 150° erhitzt, das fl. Reaktionsprod. in Ä. aufgenommen u. mit KOH behandelt, so läſst sich durch fraktionierte Dest. *Diisopropylfuro-(b,b$_1$-)diazol* (s. nebenstehende Formel) isolieren; Fl., Kp. 209°; l. in W., A. und Ä., wird durch Kochen mit NaOH aufgespalten u. gibt mit $HgCl_2$-Lsg. einen weifsen Nd.

$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle CHC\langle \begin{matrix} N-N \\ -O- \end{matrix} \rangle CCH\langle \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$

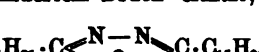
Durch längeres Erhitzen von Diisobutyrylhydrazid mit Chlorzinkammoniak auf 360° lieſs sich in geringer Menge unreines *Diisopropylpyrro-(b,b$_1$-)diazol*, $C_8H_{15}N_3$, als weifse Kristallmasse isolieren (F. 140—150°), das durch sein Ag-Salz (l. in überschüssigem NH_3) charakterisiert wurde (vgl. Original). — Erhitzt man ein Gemisch von 5 g Diisobutyrylhydrazid u. 30 g P_2S_5 vorsichtig im Vakuum, so geht zwischen 110—127° (27 mm) *Diisopropylthio-(b,b$_1$-)diazol* über; hellgelbe Fl. von hollundermarkähnlichem Geruch, Kp_{27}. 126°; ll. in A. und Ä., wl. in W.; gibt in konz. wss. Lsg. mit $AgNO_3$ und $HgCl_2$ weifse Ndd. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 497—502. 3/6. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* (XII. Abhandlung.) *Über die Überführung des sek.-symm. Laurinsäurehydrazids in β,β_1-Diazolabkömmlinge* (in Gemeinschaft mit **Christian Schätzlein**). Vff. haben symm.-sek. Laurylhydrazid unter vermindertem Druck erhitzt u. bei 275° (22 mm) *Diundekylfuro-(β,β_1-)diazol* (s. nebenstehende Formel) erhalten,



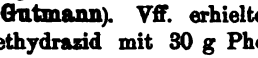
Nadeln oder silberglänzende Blättchen (aus A.), F. 56°; ll. in h. A. u. Ä., unl. in W. — Erhitzt man ein Gemisch von 3 g Dihydrazid mit 10 g P_2S_5 auf 160° und behandelt die M. mit verd. NaOH behufs Zers. noch unveränderten P_2S_5, so erhält man *Diundekylthio-(β,β_1-)diazol*, $C_{24}H_{46}N_2S$; silberglänzende Schuppen (aus A.), F. 49°; ll. in h. A. und Ä., unl. in W. — Durch 10-stündiges Erhitzen von Laurinsäurehydrazid im geschlossenen Rohre auf 300° läßt sich *Diundekylpyrro-(β,β_1-)diazol*, $C_{24}H_{47}N_3$, gewinnen; weiße, mkr. Nädelchen (aus verd. A.), F. 89°; ll. in A., Ä. u. Chlf., unl. in W., verd. SS. und Alkali. Dasselbe ist offenbar aus zunächst gebildetem *Diundekyl-s-dihydrotetrazin* (F. 142°) durch den Einfluß der hohen Temperatur entstanden; letzteres geht, im Vakuum auf 250° erhitzt, in das oben erwähnte Pyrrodiazol über. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 503—5. 3/6. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* (XIII. Abhandlung.) *Dipentadekylfurodiazol und Dipentadekylthiodiazol* (in Gemeinschaft mit **F. H. Dellschaft**). Wird Dipalmitylhydrazid unter vermindertem Druck erhitzt, so geht bei 215° (15 mm) *Dipentadekylfurodiazol* (s. nebenstehende Formel) über; federartig vereinigte



Kristalle (aus A.), F. 72°; ll. in h. A. und Ä., unl. in W., beständig gegen verd. NaOH auch bei längerem Kochen; durch H_2SO_4 wird es in Dipalmitylhydrazid zurückverwandelt. Vff. erhielten nebenbei noch aus den Mutterlaugen einen pulverigen Nd. u. gelbe Nadeln vom F. 118°, die beide nicht näher untersucht wurden. Verss., Dipentadekylpyrrodiazol durch Erhitzen von Dipalmitylhydrazid mit Chlorzinkammoniak zu gewinnen, ergaben ausschließlich obiges Furodiazol. — Werden 3,3 g Dipalmitylhydrazid mit 10 g P_2S_5 innig verrieben, im Luftbad 1 Stde. lang auf 170° erhitzt und der Rückstand mit verd. NaOH digeriert, so erhält man *Dipentadekylthiodiazol*, $C_{32}H_{62}N_2S$; Kristalle (aus A.) von denselben Löslichkeitsverhältnissen wie beim Furodiazol. Auch hier konnten aus den Mutterlaugen die gelben Nädelchen vom F. 118° (s. oben) isoliert werden. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 506—8. 3/6. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

R. Stollé, *Über die Überführung von Hydrazinderivaten in heterocyklische Verbindungen.* (XIV. Abhandlung.) *Über Seleno-(b,b_1-)diazole* (in Gemeinschaft mit **Leo Gutmann**). Vff. erhielten beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 10 g Diacethydrazid mit 30 g Phosphorpentaselenid unter vermindertem Druck neben Dimethylfurodiazol das bei 121° (23 mm) übergehende *Dimethylseleno-(b,b_1-)diazol* (s. nebenstehende Formel); kristallinische M. vom



F. 77°; ll. in A., Ä. u. W., gibt mit kons. H_2SO_4 Grünfärbung. — $AgNO_3$-Verb., mattglänzende Blättchen. — Erhitzt man Dibenzhydrazid, mit der vierfachen Menge Phosphorpentaselenid innig verrieben, im Vakuum auf 250°, so erhält man nach Entfernung der Phosphorsäure u. des überschüss. P_2Se_5 mittels verd. NaOH neben Diphenylfurodiazol (mittels alkoh. $AgNO_3$-Lsg. zu entfernen) in geringer Ausbeute das *Diphenylseleno-(b,b_1-)diazol*, $C_{14}H_{10}N_2Se$; glänzende, fischschuppenähnliche Blättchen (aus A.), F. 156°; zl. in A. und Ä., unl. in W.; beständig gegen verd. SS. und Alkalien auch in der

Hitze; verändert ammoniakalische Silberlsg. nicht. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 509—12. 3/6. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

E. E. Blaise u. H. Gault, *Untersuchungen in der Pyranreihe.* Formaldehyd kondensiert sich mit 2 Mol. Oxalessigester in Ggw. von Piperidin langsam zur Verb. $COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CO \cdot COOC_2H_5 + H_2O$, farblose Kristalle, wl. in k. A., Bzl. und Ä., ll. in den h. Fll. Verliert sein Kristallwasser leicht und schm. dann, aus Ä. kristallisiert, bei 80—81°, färbt sich im Gegensatz zur wasserhaltigen Verb. mit $FeCl_3$ rot, addiert 1 Mol. W. unter Rückb. des wasserhaltigen Körpers, ebenso 1 Mol. H_2S u. bildet mit Phenylhydrazin u. Hydrazin kristallinische Verbb. Geht beim Verseifen mit h. verd. HCl in *Dioxypimelinsäure*, $COOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$, farblose Kristalle aus h. Eg., F. 127°, oxydiert sich an der Luft unter Gelbfärbung, über. Das K-, Na- u. Cu-Salz der S. lassen sich leicht darstellen. Phenylhydrazin, Hydrazin, Semicarbazid, Hydroxylaminchlorhydrat liefern gut kristallisierende Verbb.; Anilin u. Kaliumbisulfit reagieren ebenfalls mit der Säure. Die Ester der S. erhält man nur durch direktes Erhitzen der S. mit den Alkoholen in der PFUNGSTschen Röhre auf 120°. Die anderen Esterifizierungsverff. führen zu einem Estergemisch, welches bei der Verseifung neben Dioxypimelinsäure eine neue alkylierte S. von der Formel $COOH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : COR \cdot COOH$ liefert. Durch wasserabspaltende Mittel erhält man aus der Dioxypimelinsäure eine *Pyrandicarbonsäure* von der Formel $COOH \cdot \overline{C : CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(COOH) \cdot O}$, farblose Nadeln aus W., zers. sich bei 250°, ohne zu schm., wl. in den üblichen Lösungsmitteln. Das Na-, K-, Ca- und Cu-Salz der Pyrandicarbonsäure sind leicht darstellbar, ebenso der Methyl- und Äthylester, welch' letztere beide kristallinisch sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 137—39. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

G. Rivière u. G. Bailhache, *Über die Gegenwart von Hydrochinon im Birnbaum.* Vff. fanden in den frischen Blattknospen des Birnbaums pro kg 3—5 g *Hydrochinon*, und zwar entsprach die Ausbeute der Lebhaftigkeit der Vegetation. Das Hydrochinon verschwindet in der Pflanze sehr bald infolge der Einw. der gleichzeitig vorhandenen *Laktase*. In den Knospen des Apfelbaumes ließ sich Hydrochinon nicht nachweisen, indessen lassen gewisse Rkk. darauf schließen, daß es in Spuren auch hier vorhanden ist. Dagegen konstatierten Vff. in den Knospen des Apfelbaumes die Ggw. beträchtlicher Mengen von *Phloridzin*, welches in den Knospen des Birnbaumes nur in Spuren enthalten ist. Das Phloridzin scheint demnach den Apfelbaum, das Hydrochinon den Birnbaum zu charakterisieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 81—83. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

Jules Villard, *Über das angebliche Chlorophyll der Seide.* RAPHAEL DUBOIS hatte vor längerer Zeit gezeigt, daß das grüne Pigment der Seide von *Anthroes Yama-mai* von dem vegetabilischen Chlorophyll völlig verschieden ist. Demgegenüber haben LEVRAT u. CONTE kürzlich auf Grund einiger spektroskopischer Beobachtungen angenommen, daß die beiden Substanzen identisch sind. Infolgedessen hat Vf. das Studium dieser Frage wieder aufgenommen und folgendes festgestellt. Die Kristallform des Seidepigments gleicht in keiner Weise der des Chlorophylls. Das aus der Seide isolierte Pigment ist teilweise l. in sd. W. und völlig unl. in Ä. und Bzl. Durch Behandeln der Seide mit W. im Rohr bei 120° läßt sich ein grüner, durch Behandeln des Rückstandes mit sd. A. ein bläulicher Farbstoff ausziehen; beide Farbstoffe sind kristallinisch. Der Seidenfarbstoff gibt nicht die Um-

wandlungsprodd. des Blattchlorophylls. Das Spektrum des Seidenfarbstoffs weist zwar auch eine Absorptionslinie im Rot auf, doch wird dieses Band durch den blauen, nicht aber durch den grünen Anteil des Seidenfarbstoffs hervorgerufen. Der grüne Farbstoff der Seide ist also nicht mit dem Blattchlorophyll identisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 165—66. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

M. Gonnermann, *Über Rübeninvertase.* Vf. weist im Hinblick auf die Angaben von STOKLASA (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **3**. 460; C. **1903**. II. 997) darauf hin, daſs er bereits im Jahre 1895 Invertase aus Rübensaft durch Fällung mit A.-Ä. isoliert und durch Extraktion mittels Glycerin von verunreinigenden Proteïnstoffen viel vollständiger befreit, daher auch viel wirksamer als STOKLASA erhalten hat (vgl. Vf., Chem.-Ztg. **19**. 1806; C. **95**. II. 1048). (Zeitschr. f Zuck.-Ind. Böhm. **28**. 566—72.) NEUBERG.

B. Hafner, *Zur Kenntnis des Invertins der Hefe.* Vf. hat gefunden, daſs der Aschegehalt der verschiedenen Invertine durch Dialyse erheblich vermindert, aber nie völlig entfernt werden kann; dies gilt namentlich für den Phosphor, der, wie schon E. SALKOWSKI (Ztschr. f. physiol. Ch. **31**. 321; C. **1901**. I. 263) angegeben hat, organisch gebunden ist. Kohlehydratfrei ist Invertin auf keine Weise zu erhalten, so daſs man Kohlehydrate vermutlich als integrierenden Bestandteil des Mol. zu betrachten hat. Das Ferment ist sicher kein Eiweiſskörper, da es resistent gegen proteolytische Enzyme ist und nicht die Biuretprobe gibt; es enthält trotzdem N in noch unbekannter Form; vermutlich liegt ein kompliziertes Phosphorsäurederivat vor, in dem einige Hydroxylgruppen durch Kohlehydrate und N-haltige Prodd. ersetzt sind. Bierhefe liefert allgemein Invertinpräparate von stärkerer Wirksamkeit, reine Preſshefe solche von konstanterer Zus. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 1—34. 2/7. [26/4.] Tübingen. Physiolog.-chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

W. Issajew, *Über die Hefenkatalase.* Durch W. oder Glycerin läſst sich aus Hefe ein durch A. fällbares Enzym isolieren, das H_2O_2 zerlegt. Die durch diese Katalase, die selbst bei dem Prozeſs unverändert bleibt, bewirkte Zerlegung stellt sich als eine Rk. erster Ordnung dar. Salze, Alkalien u. SS. beeinflussen je nach wechselnder Konzentration den Prozeſs in ungleicher Weise. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 102—16. 2/7. [19/5.] Warschau. Lab. f. Technologie der Kohlehydrate des Polytechn. Inst.) NEUBERG.

Maurice Nicloux, *Mechanismus der Einwirkung des Cytoplasmas (Lipaseïdin) im keimenden Samen. Synthetische Verwirklichung dieses Mechanismus in vitro.* (Forts. von S. 134.) Bekanntlich wird der Inhalt der ölhaltigen Samen im Verlaufe des Keimprozesses sauer. Diese Acidität ist nach den Beobachtungen des Vfs. auf die B. freier Fettsäuren durch Verseifung des intracellularen Fettes zurückzuführen, und zwar wird die Verseifung durch das Zusammenwirken des Cytoplasmas, vom Vf. *Lipaseïdin* genannt, des W. und der CO_2 — die beiden letzteren Stoffe sind im keimenden Samen enthalten, bezw. entstehen während des Keimens — eingeleitet. Die gleiche Rk. kann in vitro mit 50 g Baumwollsamen-, Lein-, Ricinus-, Sesam- und Coprahöl, 0,1 g Cytoplasma (auf Trockensubstanz berechnet) u. 20 ccm mit CO_2 gesättigtem W. in einer CO_2-Atmosphäre hervorgerufen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 143—45. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

Frederick Belding Power und **Frank Howorth Gornall**, *Die Bestandteile der Chaulmoograsamen.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 348.) *Chaulmoograsäure* ist ll. in CHlf. und Ä., wl. in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln u. hat in Chlf. $[\alpha]_D = +56°$ (3,892 g in 100 ccm). — Die folgenden Salze der Chaulmoograsäure wurden dargestellt. $NH_4 \cdot C_{18}H_{31}O_2$, Blättchen aus A. — Li·

$C_{18}H_{31}O_2$, farnkrautartige Kristalle, zl. in h., wl. in k. verd. A. — $K \cdot C_{18}H_{31}O_2$, amorphes, aus stark alkal., alkoh. Lsg. durch Ä. fällbares Pulver. — $K \cdot C_{18}H_{31}O_2 + 2C_{18}H_{32}O_2$, Nadeln aus neutraler wss. Lsg. — $Mg(C_{18}H_{31}O_2)_2 + 2H_2O$, Nadeln. — $Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2$, weifses, amorphes Pulver. — $Sr(C_{18}H_{31}O_2)_2$, weifses, amorphes Pulver. — $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$, weifses, amorphes Pulver. — $Zn(C_{18}H_{31}O_2)_2$, farblose Kristalle. — $Pb(C_{18}H_{31}O_2)_2$, weifses, amorphes Pulver. — $Mn(C_{18}H_{31}O_2)_2$, fast weifses, amorphes Pulver. — $Fe(C_{18}H_{31}O_2)_3$, hellbraunes, amorphes Pulver. — $Cu(C_{18}H_{31}O_2)_2$, hellgrünes Pulver. — $Ag \cdot C_{18}H_{31}O_2$, weifser, amorpher Nd. — Die aus dem Preßkuchen isolierte neutrale *Substanz* $C_{18}H_{32}O_2$ vom Kp_{18}. 214—215° enthält eine Äthylenbindung u. ist wahrscheinlich ein ungesättigtes Diketon mit offener Kette oder ein partiell cyklischer, ungesättigter Ketoäther. (J. Chem. Soc. London **85**. 838—51. 30/6. London EC. The Wellcome Chemical Research Laboratories.) HENLE.

Frederick Belding Power und **Frank Howorth Gornall**, *Die Konstitution der Chaulmoograsäure. Teil I.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 348.) Die bei der Oxydation der Chaulmoograsäure mit $KMnO_4$ (4—5 Atome O) entstehende *Säure* $C_{15}H_{28}(CO_2H)_2$ liefert ein Ag-Salz von der Zus. $Ag_2 \cdot C_{17}H_{28}O_4$ und einen aus CH_3OH in Blättchen vom F. 26—27° kristallisierenden Äthylester $C_{21}H_{38}O_4$; die *Säure* $C_{15}H_{28}O(CO_2H)_2$, Platten aus Ä. vom F. 128°, gibt ein Ag-Salz von der Zus. $Ag_2 \cdot C_{17}H_{28}O_5$ und einen aus PAe. in Nadeln vom F. 53° kristallisierenden Äthylester $C_{21}H_{38}O_5$. (J. Chem. Soc. London **85**. 851—61. 30/6. London EC. The Wellcome Chemical Research Laboratories.) HENLE.

Armand Gautier u. **P. Clausmann**, *Herkunft des normalen Arsens beim Menschen aus den Nahrungsmitteln.* Vff. haben den As-Gehalt einer Reihe von Nahrungsmitteln in der von GAUTIER früher beschriebenen Weise bestimmt. In den Fällen, wo es sich um den Nachweis von n. As in Organen und Prodd. handelte, die kein As oder nur sehr geringe Spuren davon enthielten, wurde das Material in zwei gleich Teile geteilt, einem Teil 0,001 mg As zugesetzt und darauf jeder Teil für sich untersucht. 100 g der frischen Substanz enthielten μg As (1 μg = 0,001 mg): Ochsenfleisch: 0,7—0,8, Kalbfleisch: 0,5—1,0, Milch: weniger als 0,05, Eigelb: 0,5, Eiweifs: 0,0, Knurrfisch (Muskel): 7,9—29,8, Makrele: 2,7—3,9, Stachelkrebs (Muskel): 2,2, (Eier und gefärbtes Fett): 35,7, (Rückenschild): 104,0, (Rückstand des Kochwassers dieses Tieres): 10,7, (ganzes, lebendes Tier): 45,3, Krabben (Muskel): 0,16, (Schale): 7,6, Korn samt Tegument: 0,7—0,85, weifses Weizenbrot: 0,71, grüner Kohl: 0,2, (äufsere Blätter): 0,0, Sauerampfer: 0,48, grüne Bohnen: 0,0, Steckrübe: 0,36, Kartoffel: 1,12, gekeimte Kartoffel ohne Keime: 0,76, Kartoffelkeime: 0,16, roter Narbonnewein: 0,89, roter Bourgognewein: 0,27, Bier: 0,01, W. der Vanne: 0,5, W. der Seine: 0,5, weifses Kochsalz: 0,7, englisches Salz: 15,0, graues Kochsalz: 45,0, Steinsalz: 14,0, Staßfurter Steinsalz: 2,6, Meerwasser (zum Vergleich) von der Oberfläche: 1,1, Meerwasser aus 10 m Tiefe: 2,5.

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Das Muskelfleisch der Säugetiere enthält außerordentlich wenig As im Verhältnis zu den wirklich arsenhaltigen Organen. Man könnte die im Muskelfleisch sich findenden geringen As-Mengen als zirkulierendes, nicht fixiertes As betrachten. Eine Bestätigung für diese Auffassung bilden die grofsen Schwankungen im As-Gehalt des Fleisches ein und derselben Tierart; bei den Fischen hängen diese Schwankungen ohne Zweifel von dem As-Gehalt des Meerwassers und der Nahrung ab. Unter den menschlichen Nahrungsmitteln sind es das Fleisch gewisser Fische und Krustentiere und besonders deren phosphorhaltige Prodd., welche zusammen mit dem grauen Kochsalz die arsenreichsten Nahrungsstoffe bilden. Das Weizenbrot ist außerordentlich arm an As. Ebenso enthält das Korn samt seinem Tegument sehr wenig von diesem Me-

talloid; die Kleie scheint demnach nicht arsenhaltig zu sein. Die grünen Blätter des Kopfsalats und die grünen Bohnen gaben selbst in einer Menge von 1000 g keine Spur von As. Man kann also nicht sagen, daſs sich das As überall in Spuren vorfände, oder daſs es für jede lebende Zelle ein notwendiger Bestandteil sei. Wein, Trinkwasser und Kochsalz sind die Hauptarsenquellen für den Menschen.

Die As-Menge, welche vom Menschen mit den Nahrungsmitteln aufgenommen wird, berechnet sich unter Zugrundelegung der Statistik der Stadt Paris von 1890 bis 1900 zu 20,9 μg pro Tag und 7,66 mg pro Jahr. — Bezüglich des gerichtlichen As-Nachweises empfehlen Vff., sich im allgemeinen auf den Nachweis des As in den Organen, wo es n. nicht oder nur in Spuren vorhanden ist (Leber, Milz, Muskel, gewaschene Darmhaut) zu beschränken. Immerhin kann die Ggw. von As im Darminhalt, wenn sich die Menge $^1/_{10}$ mg nähert, keinesfalls auf Rechnung von aus Nahrungsmitteln stammendem As gesetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**, 101—8. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

Emil Abderhalden, Peter Bergell u. **Theodor Dörpinghaus**, *Die „Kohlehydratgruppe" des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins.* Im Gegensatz zu früheren Autoren, namentlich zu LANGSTEIN, die nicht nur aus Mucinen und Mucoiden, sondern auch aus genuinen Eiweiſskörpern erheblichere Mengen Kohlehydrate darstellten u. auf deren Beteiligung am Aufbau des eigentlichen Proteïnmoleküls geschlossen hatten, erhielten die Vff. nur Spuren reduzierender Zucker, deren feste Bindung im Eiweiſsmolekül sowie physiologische Bedeutung sie leugnen.

Serumglobulin ergab bei der Hydrolyse mit der 20-fachen Menge Bromwasserstoffsäure von 5%, Entfernung eines Teiles der Spaltungsprodd. mittels Phosphorwolframsäure und Ausfällung des Zuckers mit Bleiessig + NH_3 eine schwach rechtsdrehende, gärungsfähige Lsg., aus der typisches Glucosazon erhalten wurde. Die Menge des Traubenzuckers betrug höchstens 0,1% des angewandten Serumglobulins.

Serumalbumin, nach GRÜBLER dargestellt, verlor bei wiederholtem Umkristallisieren die MOLISCHsche Rk., die als beweisend für Kohlehydrate gilt. Da es demnach zu gelingen scheint, kohlehydratfreies Serumalbumin zu erhalten, beziehen die Vff. einen Zuckergehalt auf eine Beimengung.

Eieralbumin liefert durch fünfstündige Hydrolyse mit HCl von 5% nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode u. Spaltung der Benzoylester 0,25% typisches Glucosaminchlorhydrat; da verschiedene Präparate von Ovalbumin ungleichen Reduktionswert besitzen, beziehen die Autoren denselben auf ein in irgend einer Form beigemengtes Kohlehydrat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 530—34. 26/5. [21/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

Leo Langstein, *Die Kohlehydratgruppe des Serumglobulins, des Serumalbumins und des Eieralbumins.* Vf. hat gezeigt, daſs die Befunde von ABDERHALDEN, BERGELL und DÖRPINGHAUS (s. vorsteh. Mitteil.) nur eine Bestätigung der eigenen Behauptungen bilden. Im Gegensatz zur Angabe der drei genannten Autoren hat Vf. das aus Ovalbumin abspaltbare Glucosamin nicht als ein isomeres Prod. bezeichnet (Ztschr. f. physiol. Ch. **31**. 56; C. **1901**. I. 47). Daſs im Serumalbumin auch dem kristallisierten Prod. noch ein kohlehydratreicher Begleiter anhaften kann, hat schon HAMMARSTEN behauptet. Daſs endlich die Glucose im Serumglobulin in wechselnden Mengen vorkommt, stimmt gut mit der Auffassung dieses Kohlehydrats als Transportzucker, die Vf. jüngst (S. 462) begründet hat. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 171—74. 2/7. [31/5.] Berlin.) NEUBERG.

Friedrich Petersen, *Untersuchungen über den elektrischen Widerstand der Milch.* Die Ergebnisse der ausgedehnten Unterss. werden wie folgt zusammengefaſst: 1. Der elektrische Widerstand der n., frischen Milch hängt auſser von ihrer Zus. von der Temperatur ab; er fällt mit steigender Temperatur und umgekehrt. — 2. Der durchschnittliche Widerstand der Milch von einzelnen Tieren schwankt beträchtlich; er lag zwischen 186 und 304 Ohm bei 15° (Mittel 231,64 Ohm). — 3. Es sind individuelle, auf die Milchgeberin zurückzuführende Unterschiede vorhanden, die weder im Alter, noch im Laktationsstadium ihre Erklärung finden; der Widerstand nimmt jedoch bei altmilchenden Kühen im letzten Monat vor dem Trockenstehen stark ab. Bei der Kolostralmilch liegt er beträchtlich unter dem Mittel, nimmt sodann bis zum 10. bis 12. Tage schnell zu, um dann wieder zu fallen und sich in den gewöhnlichen Grenzen zu bewegen. — 4. Der Widerstand der zuerst ermolkenen Milch einer Kuh ist stets am geringsten, steigt allmählich und ist bei der zuletzt gewonnenen am höchsten. — 5. Die Milch nimmt bei längerem Verweilen im Euter eine andere Zus. an, wodurch ihr Widerstand verringert wird; er erhöht sich, wenn die Kühe wieder regelmäſsig gemolken werden, meistens erst ganz allmählich. — 6. Ist Säuerung oder andere Veränderung der frischen Milch ausgeschlossen, so ändert sich der Widerstand bei längerem Stehen nicht. — 7. Milch, die bei Weidegang, bezw. bei Trockenfütterung gewonnen wurde, zeigte ebenso wie die von Kühen verschiedener Rassen keine Unterschiede. — 8. Der Widerstand der Mischmilch bewegte sich zwischen 204 und 255 Ohm bei 15°. — 9. Die Differenzen vom Mittel der bei der Messung des Widerstandes gefundenen Zahlen folgen dem Fehlerwahrscheinlichkeitsgesetz; ist das Mittel und der wahrscheinliche Fehler bekannt, so kann man durch Messung des Widerstandes für jede Milch bestimmen, wie groſs die Wahrscheinlichkeit ist, daſs keine einwandsfreie Milch vorliegt. Unter Zugrundelegung von 660 Beststt. hat Vf. hierfür eine Tabelle berechnet. — 10. Zusatz von W. erhöht den Widerstand, doch nicht so sehr, daſs eine geringe Fälschung mit Sicherheit zu erkennen ist, indessen wird die Best. des Widerstandes häufig mit Erfolg heranzuziehen sein. — 11. Eine direkte Abhängigkeit des Widerstandes der frischen Milch von ihrem Säuregrad (gegen Phenolphtaleïn) ist nicht zu erkennen. — 12. Zwischen Widerstand und D., bezw. Gesamttrockensubstanz besteht keine Proportionalität. — 13. Eine direkte Abhängigkeit vom Aschegehalt besteht nicht, doch ist eine gewisse Proportionalität vorhanden, die besonders deutlich in Bezug auf den Aschegehalt der fettfreien Trockensubstanz hervortritt. — 14. Das durch einen porösen Tonfilter hindurchgesaugte Milchserum enthält sämtliche den elektrischen Strom leitenden Bestandteile. — 15. Die ihrer Salze beraubte Milch enthält fast keine leitenden Bestandteile mehr. Das Albumin bleibt in der Milch gelöst, das Kaseïn und das Fett fällt aus. Dieses mit W. und A. ausgewaschene *Kaseïn* zeigt keine Spuren von CaO. — 16. Die elektrische Leitfähigkeit wird in erster Linie von den Salzen bedingt, und zwar besonders von den Chloriden, sodann von den Phosphaten und Sulfaten. (Landw. Vers.-Stat. **60**. 259—314. 15/7.) MACH.

Th. Madsen u. L. Walbum, *Toxine und Antitoxine des Ricins und Antiricins.* Die Schwankungen in der antiagglutinierenden Wirkung des Antiricins, wie sie an einem aktiv immunisierten Tiere beobachtet werden, folgen den bekannten Gesetzen der anderen Antikörper. Die Verbindung „Ricin-Antiricin" folgt in Bezug auf ihre agglutinierenden Eigenschaften dem Gesetz von GULDBERG-WAAGE. Das Gleichgewicht wird durch dieselbe Formel ausgedrückt, welche auch für das Tetanolysin und das Diphtherietoxin Gültigkeit hat:

$$\left(\frac{\text{Ricin frei}}{\text{Vol.}}\right)\left(\frac{\text{Antiricin frei}}{\text{Vol.}}\right) = k.\left(\frac{\text{Ricin-Antiricin}}{\text{Vol.}}\right)^2.$$

Dasselbe Gesetz gilt auch, jedoch mit einigen wesentlichen Ausnahmen, bezüglich der Wirkungen der Verb. auf den Organismus. In beiden Fällen ist die Verb. teilweise dissociiert: mit Vermehrung des Antiricins wird daher das Ricin mehr und mehr abnehmen, aber niemals völlig verschwinden. Die Mischungen des Ricins mit relativ grofsen Mengen Antiricin haben eine grofse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Mischungen des Diphtherietoxins. Im Gegensatz zu reinem Ricin rufen sie keine Nekrose hervor, und die beobachtete Toxizität liegt unterhalb der berechneten. Vielleicht ist dies dadurch zu erklären, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit durch erhöhte Konzentration des Antiricins geschwächt wird. Eine physiologisch unwirksame Mischung des Ricin-Antiricins kann wieder in ihre Elemente gespalten werden; dasselbe gilt für die Verb. des Diphtherietoxins mit dem entsprechenden Antitoxin: ein Beweis, dafs beide Verbb. dissociierbar sind. Die Reaktionsabweichungen, welche früher Prototoxoiden zur Last gelegt wurden, können doch vielleicht anders als durch spezielle Modifikationen der Toxine erklärt werden. (Bull. de l'Acad. Royale des Sciences et des Lettres de Danemark **1904**. 81—103. Inst. Sérothérapique de l'État Danois.) KRÜGER.

Walter Jones, *Über die Selbstverdauung von Nukleoproteïden.* Bei der Säurehydrolyse von *Thymusnukleïnsäure* erhält man Guanin, Adenin u. Thymin, dagegen bei der Autolyse des Nukleoproteïds der Thymus Xanthin, Hypoxanthin u. Uracil. Bei der Autodigestion der *Nebenniere* findet man Xanthin nebst etwas Hypoxanthin, während Säurehydrolyse Guanin und Adenin liefert, ohne dafs eine nennenswerte Menge Leucin aus dem reichlich vorhandenen Eiweifs bei der Autolyse gebildet wird. Bei Selbstverdauung der *Milz* entsteht Guanin, Hypoxanthin und Uracil, während die Spaltung durch SS. Guanin, Thymin und Cytosin liefert. In allen diesen Fällen handelt es sich bei der enzymatischen Spaltung um die Tätigkeit von wahrscheinlich spezifisch nukleïnsäurezerlegenden Fermenten, die von den proteolytischen ganz verschieden sind; sie bewirken die Entfernung von Aminogruppen, Oxydation und CO_2-Abspaltung, ähneln also der bekannten Wirksamkeit der Fäulnisbakterien. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 35—54. 2/7. [2/5.] JOHNS HOPKINS-Univ. Lab. f. physiolog. Chemie.) NEUBERG.

Otto Neubauer u. **W. Falta**, *Über das Schicksal einiger aromatischen Säuren bei der Alkaptonurie.* Um einen Einblick in das Wesen der Stoffwechselstörung Alkaptonurie, bei der bekanntlich die dem Eiweifs entstammenden aromatischen Aminosäuren (Tyrosin u. Phenylalanin) entgegen der Norm nicht verbrannt, sondern als Diphenolsäuren (Homogentisinsäure, Uroleucinsäure) ausgeschieden werden, haben die Vff. eine grofse Reihe aromatischer SS. auf ihr Schicksal im Organismus des Alkaptonurikers verfolgt. I. Nicht oxydierte aromatische Säuren, wie Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure, Zimtsäure, gehen nicht in Homogentisinsäure über. II. Monophenolsäuren (p- u. o-Cumarsäure, Cumarin) erfahren gleichfalls keine Umwandlung in Homogentisinsäure. III. Aromatische Alkoholsäuren verhalten sich ungleich. Phenyl-β-milchsäure, Phenylglycerin erhöhen die Alkaptonurie nicht, wohl aber Phenylbrenztraubensäure und Phenyl-α-milchsäure. Da nur die aromatischen α-Oxysäuren in Homogentisinsäure übergehen, ziehen die Vff. den Schlufs, dafs diese auch im normalen Organismus zunächst durch Desamidierung aus Aminosäuren hervorgehen und dann verbrennen, während der Alkaptonuriker der Fähigkeit ermangelt, den Benzolkern in diesen Fällen weiter zu oxydieren. IV. Verss. mit Diphenolsäuren hatten folgendes Resultat: Gentisinsäure (2,5-Dioxybenzoesäure) passiert den Organismus des Alkaptonurikers unverändert, während sie normalerweise verbrannt wird. Die 2,4-Dioxybenzoesäure erhöht beim Alkaptonuriker das Reduktionsvermögen unter B. unbekannter Prodd.,

Protokatechusäure u. Kaffeesäure sind ohne Wirkung. Das Verhalten dieser Substanzen lehrt, daſs der weitere Abbau der auch normaliter intermediär entstehender Alkaptonsäuren nicht in der Seitenkette einsetzt, sondern, daſs die durch Eintritt der beiden Hydroxylgruppen in die 2,5-Stellung eingeleitete Veränderung des Benzolkerns, die zu seiner schlieſslichen Sprengung führt, bei der Alkaptonurie nicht fortschreitet, d. h. daſs hier eine Hemmung normaler Stoffwechselvorgänge vorliegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 81—101. 2/7. [17/5.] München. II. Med. Klinik u. Basel. Med. Klinik.) NEUBERG.

Paul Mayer, *Über das Verhalten der Diaminopropionsäure im Tierkörper*. Vf. hat Unterss. über das Verhalten der *Diaminosäuren* im Organismus begonnen, wo dieselben bisher unter normalen Bedingungen nicht geprüft sind; zunächst wird über das physiologische Verhalten des einfachsten Vertreters dieser Körperklasse, der *α-β-Diaminopropionsäure*, CH_2NH_2—$CH \cdot NH_2$—COOH, berichtet. Bei Verabfolgung von 26 g Chlorhydrat dieser Verb. konnte in dem durch Phosphorwolframsäure fällbaren Teil des Harns keine unveränderte S. nachgewiesen werden; dagegen zeigt die Substanz ein dem Alanin ganz analoges Verhalten; wie dieses nach NEUBERG und LANGSTEIN zum Teil in Milchsäure übergeht, so entsteht aus der Diaminopropionsäure durch zweimalige hydrolytische Desamidierung Glycerinsäure:

$$CH_2 \cdot NH_2—CH \cdot NH_2—COOH \longrightarrow C_2HOH—CH \cdot OH—COOH.$$

Die Ausbeute an dieser Verb. ist nur klein, da die Hauptmengen aliphatischer SS. im Tierkörper fast vollständig verbrennen. Die Isolierung geschah nach NEUBERG u. SILBERMANN als Brucinsalz. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 59—64. 2/7. [8/5.] Berlin. Chem. Lab. d. Pathol. Inst.) NEUBERG.

Pharmazeutische Chemie.

Th. Umbach, *Über Akremninseife als Mittel gegen die Bleivergiftungsgefahr*. Vf. kann die vorzügliche Wirkung der von BLUM (Wien. klin. Wchschr. **1904**. 538) empfohlenen Akremninseife auf Grund besonderer Verss. bestätigen. Auch für Quecksilberbetriebe und für Ärzte, die ihre Hände mit Sublimat desinfizieren, ist diese Seife voraussichtlich von groſser Bedeutung. (Chem.-Ztg. **28**. 595. 22/6.) WOY.

Neue Arzneimittel *und pharmazeutische Spezialitäten*. *Bioferrin* ist ein Hämoglobinpräparat der Firma KALLE & Co. in Biebrich. — *Kephalopin* ist ein k. bereiteter, öliger Auszug von frischer Gehirnsubstanz, der nicht toxisch wirkt u. auch subkutan angewandt werden kann. — *m-Phenylendiaminchlorhydrat* hat sich nach UNVERRICHT als Antidiarrhoikum erwiesen. — *Candol* ist ein hochdiastatisches, trocknes Malzextrakt. — *Enesol* ist salicylarsinsaures Hg; es wird gewonnen durch Einw. von Methylarsinsäure auf die äquimolekulare Menge basischen Quecksilbersalicylats und bildet ein weiſses, amorphes, in W. zu ca. 4% l. Pulver, welches weder die Rkk. der Arsenate, noch die des Hg gibt und 38,46% Hg neben 14,4% As enthält. Wirkt weniger giftig als seine Komponenten. — *Hämoantitoxin* wird MARAGLIANOs Tuberkuloseantitoxin genannt, eine mit A. und Glycerin bereitete, aromatisierte Fl. von weinroter Farbe, der D. 1,016, neutraler Rk. u. angenehmem Geschmack. Soll besonders als Prophylaktikum gute Dienste tun. — *Jodgelatine* wird von BRUSCHELLI aus 3 g Gelatine, 2 g KJ, 1,2 g Jod, 100 g W., 2 g Natrium- und 2 g Calciumhypophosphit dargestellt. Soll innerlich gegeben werden. (Pharm. Zeitung **49**. 577—78. 9/7. 598—99. 16/7.) DÜSTERBEHN.

Henrik Enell, *Die Prüfung von Bromsalzen*. Vf. machte bei der Prüfung der

im Handel vorkommenden Bromsalze die Beobachtung, daſs der Verbrauch an $AgNO_3$ geringer war, als der Theorie entsprach. Diesen Minderverbrauch an $AgNO_3$ führt Vf. auf die Ggw. von organischen oder anderen Stoffen zurück, die bei der pharmakopöegemäſsen Prüfung nicht erkannt werden. — Eine *Identitätsreaktion auf Bromsalze* besteht in dem Auftreten einer scharfen, braunvioletten Zone beim Überschichten einer Lsg. des Bromsalzes in 4%ig. Kupfersulfatlsg. über konz. H_2SO_4. (Pharm. Zeitung **49**. 576—77. 9/7.) DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

Alfred Daniel Hall, *Die mechanische Bodenanalyse und die Zusammensetzung der dabei entstehenden Fraktionen.* Eine Anzahl Rothamsteder Böden wurden mit und ohne vorherige Behandlung mit verd. S. u. NH_3 nach dem Schlämmverf. nach OSBORNE untersucht. Hierbei wurde gefunden, daſs der nicht vorbehandelte Boden selten so viel an feinsten Teilchen enthielt, als wenn er mit S. gewaschen war, und ferner, daſs die Unterschiede bei Weideböden und anderen humusreichen Böden am gröſsten war, während er bei humusarmen oder solchen Böden, bei denen die Klümpchen durch lange Behandlung mit Salzdüngern gelockert waren, fast verschwanden. Es ist zu schlieſsen, daſs manche Aggregate der feinsten Teilchen beim Schlämmen des rohen Bodens nicht auseinanderfallen, während sie nach Entfernung des als schwaches Bindemittel wirkenden Humus frei werden. Auch die Beseitigung aller Spuren von l. Salzen wirkt hierauf ein. Da nur die Behandlung mit S. und NH_3 eine exakte Best. der konstituierenden unorganischen Teile ermöglicht, gelangt Vf. zu der Forderung, daſs die Vorbehandlung in allen Fällen angenommen werden sollte. Bei einigen Böden ergab die angegebene Methode auch die unzweifelhafte Identität von solchen Böden, die von demselben Felde stammten, aber in sehr verschiedener Weise gedüngt worden waren, während bei den nicht vorbehandelten Böden groſse, von der verschiedenen Behandlung der einzelnen Parzellen abhängige Unterschiede auftraten.

Bestst. des Al_2O_3, Fe_2O_3 und SiO_2 ergaben, daſs die einzelnen Fraktionen, obwohl der Gehalt an Al_2O_3 mit der Kleinheit der Teilchen zunahm, keine chemische Individualität besitzen, sondern nur von der Gröſse, nicht aber von der chemischen Zusammensetzung ihrer Partikel abhängen. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 152—53. 4/7.) MACH.

Alfred Daniel Hall, *Die Wirkung der fortgesetzten Anwendung von Natriumnitrat auf die Konstitution des Bodens.* Die mechanische Analyse der Rothamsteder Böden hat ferner (s. vorsteh. Ref.) gezeigt, daſs die alljährlich mit $NaNO_3$ gedüngten Böden im allgemeinen eine geringere Menge an feinsten Teilen im Obergrund enthalten als die nicht mit $NaNO_3$ gedüngten. Besonders auffallend war dies auf häufig bearbeitetem Boden, während es bei der Grasparzelle nicht zutage trat. Der Schluſs, daſs durch $NaNO_3$ eine Lockerung der feinen Klümpchen verursacht wird, die dann vom Regen in den Untergrund gespült werden, wird durch die chemische Unters. der feinsten Fraktionen, durch die mechanische Analyse des Untergrundes und durch den Zustand der mit $NaNO_3$ gedüngten Böden bestätigt. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 154—56. 4/7.) MACH.

E. Haselhoff u. F. Mach, *Hafer.* Die vorliegende Arbeit, die eine der vom Verbande landw. Vers.-Stationen im Deutschen Reiche veranlaſsten Unterss. über die *Futtermittel des Handels* ist, behandelt die chemische Zus. und Beschaffenheit der Haferpflanze und ihrer Bestandteile, die Entstehung und Zus. der *Haferabfälle*,

die Ausnutzung der Nährbestandteile des Hafers, die Verfütterung der Körner, des Strohs und der Abfälle, die Verunreinigungen und Verfälschungen des Hafers und der Abfälle, sowie an der Hand von Mikrophotographien den Bau und die mkr. Kennzeichen des Hafers. (Landw. Ver.-Stat. **60**. 161—206. 15/7.) MACH.

C. Mensio u. U. Somma, *Die destillierten Weintrester*. Die Analysen ergaben im Durchschnitt für Weintrester a) mit Kernchen und b) ohne Kernchen folgende Zahlen in %:

	a	b		a	b
Wasser	56,98	59,10	Pentosane	2,21	1,83
Rohproteïn . . .	4,74	4,08	N-freie Extraktstoffe	10,50	9,16
Stickstoff	0,76	0,653	Mineralstoffe . . .	2,07	3,70
Fett	3,62	2,53	P_2O_5	0,206	0,175
Zellulose	19,88	19,60	K_2O	0,328	0,479

Die Weintrester ohne Kernchen haben einen geringeren Nähr- u. Düngewert als die Trester mit Kernchen, jedenfalls aber können beide als Futter und Düngemittel noch rationelle Verwendung finden. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 392—97. [1903.] Asti. Lab. der k. önologischen Station.) ROTH-Breslau.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Van Eyk, *Eine Methode, um Kristalle aus Legierungen abzuscheiden*. Die Legierung wird nach Bestimmung der Temperatur, bei welcher sich Kristalle aus deren Schmelze abscheiden, in eine in der Mitte verengerte Röhre von schwer schmelzbarem Glase eingeschlossen. Letztere wird luftleer gemacht, dann zugeschmolzen und in einem kleinen elektrischen Röhrenofen erhitzt, während derselbe in eine HUGERSHOFFsche Centrifuge (für Fettbestimmung in Milch gebaut) eingesetzt ist. Durch ein eingesetztes Thermometer überzeugt man sich vom Konstantbleiben der Temperatur während des Centrifugierens. Die Analyse gewonnener Prodd. zur Prüfung der Methode ergab, daſs zwar vollständige Befreiung von der Mutterlauge nicht erzielt wird, daſs man aber sehr wohl erkennen kann, ob sich reine Metalle, Verbb. oder Mischkristalle aus einer Legierung abscheiden. (Verslag v. d. gewone Vergadering d. Wis.- en Nat. afd. d. Kon. Akad. v. Wetenschapen te Amsterdam **10**. 859—62; Z. f. Kristall. **39**. 394—95. Ref. VAN CALKER.) ETZOLD.

P. Zemiatčenski, *Über Orthoklas- und Mikroklinkristalle im Brauneisenstein und Hydrogoethit aus der Umgegend der Stadt Lipesk*. Sowohl dem Goethit wie dem Brauneisenstein sind regelmäſsige winzige Kriställchen eingelagert, die nach ihrem physikalischen und mikrochemischen Verhalten namentlich Orthoklas u. daneben auch Mikroklin sind. Das dortige Eisenerz ist durch Hindurchsickern Fehaltiger Lsgg. von oben her u. durch deren Einw. auf die Oberfläche devonischer Kalke entstanden. Feldspat kann sich also aus weit verbreiteten wss. Lsgg. unter den alltäglichsten Temperatur- und Druckverhältnissen bilden. (Z. f. Kristall. **39**. 379—81.) ETZOLD.

Fr. Grünling, *Über den Hessenbergit* (*Sideroxen*). Die Verss., den Hessenbergit auf bekannte Mineralien zu beziehen, blieben bis jetzt resultatlos. Vf. fand nun völlige Übereinstimmung mit dem *Bertrandit*, so daſs an der Identität kaum noch ein Zweifel möglich ist. (Z. f. Kristall. **39**. 386—89.) ETZOLD.

J. Nordenskjöld, *Triplit von einem neuen schwedischen Fundorte.* Dunkelbrauner Triplit fand sich im Quarz eines Pegmatitganges, Härte 5, D. 3,905.

P_2O_5	F	MnO	FeO	Fe_2O_3	MgO	CaO	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	H_2O	Summe[1])
32,05	8,72	35,23	18,43	2,38	4,46	2,10	0,37	0,31	0,18	0,10	100,66

[1]) nach Abzug für F.

(Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **1902**. 412; Z. f. Kristall. **39**. 390. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

O. Tenow, *Über einen mineralführenden Albitpegmatit von Stripåsen in Westmanland, Schweden.* Die Quarzalbitmasse enthält oft mehrere Decimeter grofse Topaspseudomorphosen aus fein- oder grofsblättrigem, damouritartigem Glimmer, Muscovit in Gestalt rhombischer, kurzer Prismen und bis faustgrofse Klumpen von Tantalmineralien. Einige der letzteren sind scharf abgegrenzt u. werden vorläufig für *Hjelmit* gehalten. D. 5,26—5,36, Härte etwa 5. Das Innere besteht häufig aus einem strahligen Gemenge von Hjelmit mit einem orthitähnlichen Mineral (*Orthithjelmit*) oder auch blofs aus letzterem. Der Orthithjelmit besteht aus 60% Metallsäuren und 20—30% seltenen Erden. Die äufsere Zone der Klumpen ist ein Gemenge von Quarz, Albit und Tantalit. (Bulletin of the geological Institution of the University of Upsala **1902**. V. 267; Z. f. Kristall. **39**. 390—91. Ref. BÄCKSTRÖM.) ETZOLD.

E. H. M. Beekman, *Über das Verhalten von Disthen und Sillimanit bei hohen Temperaturen.* Nach VERNADSKY sollen sowohl Disthen als auch Andalusit bei ca. 1350° in Sillimanit übergehen. Bei Wiederholung der Verss. erhielt Vf. in Bezug auf das optische Verhalten so abweichende Resultate, dafs er nicht glaubt, der Disthen gehe in Sillimanit über, sondern vielmehr meint, man habe es beim Erhitzen immer mit einer Mischung von Stoffen zu tun, worin einer derselben immer mehr vorherrscht. (Verslag v. d. gewone Vergadering d. Wis.- en Nat. afd. d. Kon. Akad. v. Wetenschapen te Amsterdam **11**. 295—97; Z. f. Kristall. **39**. 395—96. Ref. VAN CALKER.) ETZOLD.

V. Rosicky, *Über den böhmischen Anthophyllit.* Im Serpentin von Stříbrné Horky bei Deutschbrod füllt faseriger Anthophyllit Klüfte in der Nähe eines Feldspatganges und bildet Knollen im zersetzten Serpentin.

SiO_2	FeO	MnO	NiO	CoO	CaO	MgO
57,19	7,98	0,28	Sp.	Sp.	0,76	28,03

Al_2O_3	Cr_2O_3	Na_2O	H_2O (hygrosk.)	Glühverlust
0,92	0,12	Sp.	0,48	3,83

(Abhandlungen d. böhm. Akademie **1902**. Nr. 19. 7 SS.; Z. f. Kristall. **39**. 398—99. Ref. SLAVÍK.) ETZOLD.

F. Kovář, *Berichte aus dem Laboratorium der böhmisch-slavischen Handelsakademie in Prag. Graphit* von Tresné in Mähren, 1. lichtgrauschuppig, 2. dunkelgrau, feinschuppig, 3. dicht schwarzgrau.

	C.	Miner. Subst.	Wasser bei 150°	Geb. Wasser u. a.
1.	58,07	38,45	1,08	2,40
2.	49,04	46,33	1,96	2,67
3.	33,63	62,40	1,77	2,20

Nigrin, eingewachsen im Orthoklas von Polanka bei Chrudim, hat D. 4,48 und

enthält: TiO_2 70,05, SiO_2 0,76, Fe_2O_3 28,30, FeO 0,62, MgO 0,12, Summe 99,86. (Zeitschr. f. chem. Industrie. Prag **1902**. 6 SS.; Z. f. Kristall. **39**. 399. Ref. SLAVÍK.)
ETZOLD.

A. Krejčí, *Nachträge zu den Pisecker Mineralien. Topas.* Im Steinbruch bei der Ptáčkovna wurde Topas teils in gröfseren, völlig umgewandelten, teils in kleinen hellgrauen, gut erhaltenen Kristallen gefunden. Erstere sind nach KOVÁŘs Analyse dichter *Muscovit*.

SiO_2	F	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe	D.
47,71	0,17	2,87	33,61	1,10	Sp.	1,04	8,12	0,84	5,11	100,57	2,45

(Sitzungsber. d. k. böhm. Ges. d. Wiss. **1902**. Nr. 35. 7 SS.; Z. f. Kristall. **39**. 399 bis 400. Ref. SLAVÍK.)
ETZOLD.

F. Kovář, *Chemisch-mineralogische Mitteilungen. Meerschaum.* Ein feinradialfaseriges bis dichtes, hellgelblichgraues oder hellbräunliches Mineral auf Klüften von mit Serpentin vergesellschafteten Feldspathornblendegesteinen bei Tempelstein unweit von Mährisch-Kromau und bei Gröschelmanth, SO. von Mährisch-Budweis stimmt in Bezug auf Zus. völlig mit dem Meerschaum überein, besonders mit der feinfaserigen Varietät von Utah. Analyse 1 führt auf die bekannte Formel $H_4Mg_2 \cdot Si_3O_{10}$. — Feinschuppiger *Jarosit* (*Gelbeisenerz*) von Sichotin bei Kunstadt in Mähren bildet eine ockergelbe, 2—3 mm dicke Kruste auf schiefrigem, in einer Graphitgrube aufgefahrenem Hämatit. Zus. 2.

	SiO_2	MgO	CaO	MnO	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	SO_3	H_2O	Unl.	Summe
1.	57,77	25,03	0,87	0,64	2,74	1,24	—	—	—	11,71	—	100,00
2.	—	—	0,46	—	0,40	51,05	7,50	0,28	29,40	10,88	10,88	100,57

(Progr. d. čechosl. Handelsakademie. Prag **1903**. 13 SS.; Z. f. Kristall. **39**. 400. Prag. Ref. SLAVÍK.)
ETZOLD.

L. Duparc u. Th. Hornung, *Neue Theorie der Uralitisation.* Aus Magnetit Pyroxen, Hornblende (grün) und basischem Labrador bestehende, aufserordentlich frische Gesteine von Cerebriansky (Nordural) lassen alle Stadien der Uralitisierung erkennen und gestatten die Trennung von *Augit* u. *Hornblende* in vollkommenster Weise. Die Analysen ergaben für jenen 1, für diese 2.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	D.
1.	50,91	2,64		10,07	Sp.	23,33	13,30	—	—	—	3,358
2.	43,34	12,60	10,44	7,92	Sp.	13,06	12,60	0,02	1,90	0,22	3,213

Nach diesen Analysen kann weder molekularer Dimorphismus vorliegen, noch kann die Hornblende ein sekundäres Umwandlungsprod. sein, das Studium von Schliffen lehrt vielmehr, dafs die Uralitisation ein innerer Vorgang ist, der eintrat, ehe die Augite vollkommen fest wurden. Man hat sich zu denken, dafs sich aus dem Magma zuerst etwas basischer Plagioklas und Augit ausschied, u. dafs dann die chemisch veränderte noch teigige M. auf den Pyroxen einwirkte, Tonerde und Eisen anreicherte, Kalk weg- u. Alkalien zuführte. Die Uralitisation mufs demnach in grofser Tiefe im Magma stattgefunden haben. Auf die gleiche Entstehung deutet das Vorkommen von Hornblende im Salbande von Pyroxenite durchschneidenden Ganggesteinen hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 223—25.) HAZARD.

C. Schmidt u. H. Preiswerk, *Die Erzlagerstätten von Cala, Castillo de las Guardas und Asnalcollar in der Sierra Morena (Prov. Huelva und Sevilla).* Auf Grund eingehender geologischer Studien neigen Vff. zu der Meinung, dafs die Erz-

lager infolge von Imprägnation ausgehend von intrusiven Eruptivgesteinen, also epigenetisch, gebildet worden sind, wie dies namentlich VOGT in neuerer Zeit betonte, dafs aber die ganze Streitfrage noch keineswegs als gelöst gelten kann (vgl. KLOCKMANN). (Zeitschr. f. prakt. Geologie **12**. 225—38.) ETZOLD.

A. G. Zeitlin, *Die Erzlagerstätten des Berges Dryschra in Abchasien.* In jurassischen, mehr als 6000 Fufs mächtigen Kalksteinen u. Dolomiten am östlichen Gestade des Schwarzen Meeres setzen Gänge auf, die Bleiglanz, Zinkblende, Galmei etc. führen und einen lohnenden Abbau gestatten dürften, besonders da die Blei- und Zinkerze nicht stark miteinander verwachsen sind. Über einzelne Vorkommnisse werden analytische Angaben gemacht. (Zeitschr. f. prakt. Geologie **12**. 238—42.) ETZOLD.

L. Duparc u. F. Pearce, *Garewait, ein neues basisches Ganggestein aus dem Nordural.* Das dunkle, porphyrische, mit feinkörniger Grundmasse versehene Gestein setzt im Gabbro auf. Bis 7 mm grofse korrodierte, zonar aufgebaute Pyroxene, reich an Einschlüssen, treten als Ausscheidungen auf. Die Grundmasse wird von Magnetit, Olivin, Augit, Chromit und Labrador gebildet. Nach der Analyse gehört das Gestein zum Troctolit.

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.
42,84	4,60	4,04	5,69	8,48	Sp.	11,41	24,60	0,42	0,61	1,80

(C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 154—55.) HAZARD.

H. L. Barvír, *Über die chemischen Verhältnisse einiger Gesteine von Eule.* Eine *Hornblende* aus dem Granit von Zampach bei Eule hat folgende Zus.: SiO_2 44,16, TiO_2 Spur, Al_2O_3 8,54, Fe_2O_3 8,17, FeO 14,23, MnO 0,48, CaO 10,05, MgO 10,39, Glühverluste (nach Korrektion von FeO und MnO) 1,59, hygrosk. Wasser 0,58, Summe 99,51. (Abhandlungen d. böhm. Akademie **1902**. Nr. 22. 25 SS.; Z. f. Kristall. **39**. 398. Ref. SLAVÍK.) ETZOLD.

L. Schneider, *Chemisch-analytische Studien über den Salinenbetrieb.* Die Chemie ist beim Salinenbetrieb vernachlässigt worden; zu fordern ist, dafs nur chemisch-analytisch belegte Resultate gegeben werden. Ca ist im Salzgebirge als Sulfat vorhanden; findet sich in der Lauge $CaCl_2$, so hat sich dasselbe gebildet, indem im ausgelaugten Material weniger als 0,1% andere Sulfate enthalten waren. Die Verbb. des Mg, Na u. K in Solen und Mutterlaugen wurden bestimmt, indem 5 ccm Lsg. mit 100 ccm 95%igem A. geschüttelt, der Nd. abfiltriert, in verd. w. HCl gel. und dann das Mg als Sulfat, das KCl mittels Platinchlorids u. aus deren Menge, sowie der Gesamtanalyse die übrigen Chloride und Sulfate auf rechnerischem Wege ermittelt wurden. Alle diese Verbb. gehen nach dem Verdünnungsgrad etc. Wechselzersetzungen ein, so dafs man sie nicht durch Kombination finden kann, sondern in jedem Falle einzeln bestimmen mufs. Hieraus ergibt sich, dafs im Meerw. nicht die Salze so vorhanden sein werden, wie sie sich nach u. nach abscheiden, da sich eben mit dem Massenverhältnis die Bindung der Stoffe ändert. Indem Vf. die Sulfate durch Schütteln mit der zehnfachen A.-Menge abspaltete, fand er für das Meerw. folgende Zus.: 2,6 NaCl, 0,06 KCl, 0,55 $MgCl_2$, 0,25 Na_2SO_4, 0,14 $CaSO_4$ (in Summa 3,6%). Will man in festen Salzen die Chloride von den Sulfaten trennen, so ist der Zutritt von W. wegen der eintretenden Wechselzersetzungen zu vermeiden. Man verreibt die Salze mit absol. A., in dem die Sulfate unl. sind. — Sehr sorgfältige u. umfangreiche Unterss. stellte Vf. über die Löslichkeit an, doch kann hier auf dieselben nicht eingegangen werden. In fünf Tabellen werden die Resultate zusammengefafst. Die erste gibt die Zus. der gesättigten Lagg. der in

Frage kommenden Salze und ihrer Gemische. Die zweite demonstriert, wie durch Salze mit grofsem Löslichkeitskoeffizienten schwerer l. Salze zwar nicht vollkommen, aber doch nahezu aus der Lsg. verdrängt werden. Die dritte zeigt die Verzögerung in der Verdunstung von Salzlsgg., und zwar deren Proportionalität zu den in Lsg. befindlichen chemisch äquivalenten Salzmengen. Die vierte lehrt, dafs man Lsgg. mit nahezu gleichen molekularen Mengen erhält, wenn man verd. Lsgg. der Chloride von Li, Ca, Mg verdunsten läfst, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Nach der fünften haben von denselben Lsgg. gleiche Flüssigkeitsmengen nach 6 Wochen langem Stehen in mit W. gesättigter Luft gleiche Mengen W. angezogen. Mit diesen Gesetzmäfsigkeiten stimmen, wie eine weitere aus der Literatur zusammengestellte Tabelle zeigt, die Analogien überein, welche die Verdichtungen der Lsgg. zeigen. — In aus Meerw. gewonnener Sole sind bei Beginn der Kristallisation enthalten 17% NaCl, 0,6 KCl, 5 $MgCl_2$, 0,05 $MgBr_2$, 3 Na_2SO_4, 0,1 $CaSO_4$. Es kristallisiert zunächst das reinste Salz (mit Gips) aus, in der Mutterlauge gehen Wechselzersetzungen vor sich. Bei der Fabrikation der Sole Mutterlauge zuzusetzen, ist irrationell, da das Ausbringen nicht vermehrt, die Verdunstung aber verzögert wird. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **52**. 95—99. 110—12. 153—55. 177—79.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

Ciro Bortolotti, *Über den neuen Schlämmapparat Vinassa zur Bodenanalyse. Vergleichende Versuche.* Handlicher und bequemer als der Sedimentierapp. von APPIANI ist der auf demselben Prinzip beruhende Schlämmapp. von P. VINASSA DE REGNY (Giorn. di Geologia pratica **1**. Hefte 4 und 5). Derselbe besteht aus einem oben u. unten mit Korken verschlossenen Glascylinder, durch dessen unteren Pfropfen der Schenkel eines beweglichen Hebers führt. Vergleichsverss. mit den beiden Schlämmapp. ergaben die Überlegenheit des neuen App. gegenüber dem von APPIANI, die sich besonders in Ersparnis an Zeit und Material zeigte. (Stas. sperim. agrar. ital. **37**. 358—65. [April.] Perugia. Geolog.-agrikulturchem. Lab. K. Höheres Inst.)

ROTH-Breslau.

Otto Pfeiffer, *Explosionspipette mit Wasserfüllung.* Die in Fig. 26 abgebildete Explosionspipette gestattet Anwendung von Wasser (mit $^1/_2$% H_2SO_4) als Sperrfl. dadurch, dafs man in der Lage ist, vor der Verbrennung sämtliches H_2O aus dem Explosionsraum *A* nach dem Behälterraum *B* fortzusaugen. Man läfst nur die U-förmige Verbindung gefüllt, schliefst Hahn *C* und zündet. Dann läfst man die Sperrfl. unter Vermeidung von Fontänebildung in den Explosionsraum zurückströmen, um sodann den Gasrest nach der Mefsröhre zurückzubringen. Die eigenartige Stellung der Platinelektroden verhindert die störende Tropfenbildung zwischen den Spitzen. Ein zweiter Hahn (*a*) verbürgt Sicherheit gegen die dem älteren App. (mit Gummiverschlufs) gefährlichen Rückstöfse. An Stelle der üblichen Montierung auf Holzbrettchen ist die Pipette in einem Zinkblechbehälter mittels Hartparaffins eingeschmolzen. Zu beziehen durch H. HÖROLD in Magdeburg. (Chem.-Ztg. **28**. 686. 20/7.)

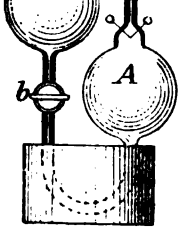


Fig. 26.

VOLLAND.

Thomas Gray und **Joseph G. Robertson**, *Ein Vergleich verschiedener Kalorimeter.* Vff. verglichen in experimentellen Unterss., wegen welcher auf das Original

hingewiesen sei, den Genauigkeitsgrad der kalorischen Werte von Kohlen, welche mittels des Kalorimeters von Lewis Thompson einerseits und desjenigen von Wm. Thomson andererseits erhalten wurden, mit den Zahlen, welche man bei Verbrennung in komprimiertem O in der Langbein-Hugershoffschen Bombe (Z. f. angew. Ch. **1900**. 1236; C. **1901**. I. 144) nebst Stohmannschem Kalorimeter erhält. Die mit dem Lewis Thompsonschen Instrument erhaltenen Werte sind viel zu niedrig, das Defizit steigt mit dem C-Gehalt der Kohle. Bestenfalls ist die Methode zu einer rohen Best. des Heizwertes bituminöser Kohlen verwendbar, wobei die Zahlen um 8% vom absoluten Heizwert differieren können. — Bei Wm. Thomsons Kalorimeter besteht die Hauptschwierigkeit in der passenden Regulierung des O-Stromes, wodurch Wärmeverluste durch unvollständige Kühlung der Prodd. vermeidbar wären und gleichzeitig die Verbrennung so vollständig als möglich wird. Die Zuleitung von O soll so eingerichtet sein, dafs der zu Beginn der Operation stets auftretende Rauch auf ein Minimum gebracht wird. Es empfiehlt sich, die Kohle in Form gepreſster Tafeln anzuwenden, welche gleichmäſsig verbrennen. Die Resultate bei einer Kohle von bekannter Zus. und bekanntem kalorimetrischen Wert stimmten sehr gut mit den mittels der Bombe erhaltenen Zahlen; für die meisten praktischen Zwecke kann deshalb bei vorsichtiger Behandlung der O-Zuleitung das Wm. Thomsonsche Kalorimeter Verwendung finden. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 704—7. 15/7. 1904. [1/12. 1903.] Glasgow.) Bloch.

Ivanhoe Ceruti, *Schwefel des Handels. Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen und Verfälschungen.* Zur Unters. von Schwefel, der für die verschiedenen pharmazeutischen Zwecke oder für die Landwirtschaft dient, empfiehlt Vf. als geeignetste Methode die Behandlung mit Anilin, Kp. 180—185°. Dasselbe löst bekanntlich in der Wärme bis zu 75% an Schwefel. Auf Zusatz von SS. fällt der S aus der Lsg. wieder aus. Man verfährt in der Weise, dafs man zu einem mittels eines Glaswollezapfens auf dem Trichter aufsitzenden, bei 100° getrockneten und gewogenen Faltenfilter 1—2 g des betreffenden Schwefels gibt, 50 ccm auf 120—130° erhitztes Anilin allmählich hinzufügt und das Filtrat auffängt. Das Filter wird nach dem Waschen mit A. u. dem Trocknen im Ofen bei 100° wieder gewogen. Die Gewichtszunahme gibt die Menge der vorhandenen Verunreinigungen an. Das Filtrat wird mit HCl versetzt, nach dem Abkühlen filtriert, der Nd. auf gewogenem Filter gewaschen, bei 100°, bezw. wegen der Flüchtigkeit des S besser im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet und so die Menge des vorhandenen S ermittelt. (Boll. Chim. Farm. **43**. 421—24. Juni.) Roth-Breslau.

Milton F. Schaak, *Methoden zur schnellen Bestimmung von Borsäure.* I. Zu etwa 50 ccm (= 1—2 g Borax) fügt man 1—2 Tropfen Methylorange und n. Säure, bis alle Borsäure freigemacht ist, und die Lsg. gegen den Indikator sauer reagiert (bei Ggw. von Carbonaten erhitzt man zur Entfernung der CO_2 die saure Lsg. kurze Zeit am Rückflufskühler), versetzt dann die abgekühlte und gegen Methylorange genau neutrale Lsg. mit $^1/_2$ des schliefslichen Volumens neutralem Glycerin und $^1/_2$ ccm Phenolphtaleïnlsg., führt die Titration mit n. Alkali zu Ende und rechnet nach der Formel: $B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$. In W. unl. Borate löst man in verd. HCl und verfährt wie oben. Bei Ggw. von Al und Fe entfernt man diese, da sie zu Irrtümern Anlafs geben, vor dem Titrieren, indem man

II. eine genügende Substanzmenge zu einem Überschufs von verd. HCl bringt, zur Lsg. am Rückflufskühler erhitzt, kühlt, auf ein bestimmtes Volumen füllt und filtriert; dann bringt man 100 ccm des Filtrats, welche etwa 2—4 g Substanz enthalten, fast zum Neutralisationspunkt gegen Methylorange, fügt 2—3 g $BaCO_3$ zu und erwärmt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, kühlt, bringt auf 200 ccm und filtriert.

Die von störenden Substanzen freie Lsg. wird nach I. titriert. Diese Methode eignet sich besonders für natürliche Borsäureverbb., wie *Colemanit* und *Pandermit* etc. Ist es wünschenswert, vor der Titration die S. frei von anderen Substanzen zu haben, so destilliert man mit Methylalkohol; der *Borsäuremethylester* wird durch W. sofort in seine Komponenten zerlegt; durch Anwendung von konz. H_2SO_4 u. Ausschluſs von W. aber wird jede hydrolytische Wirkung beseitigt. Man verfährt dann so:

III. Ein langer, weithalsiger Kjeldahlkolben trägt einen 3-fach durchbohrten Stopfen. Das erste durch den Stopfen gehende Rohr verbindet den Kolben mit dem Kondenser, das zweite führt einen Methylalkoholstrom auf den Boden des Kolbens, das dritte dient unter Druckregelvorrichtungen zum Einführen des zur Mischung mit H_2SO_4 und der Substanz bestimmten Methylalkohols. Die Vorlage trägt eine MOHRsche Kugel. Man füllt getrocknete, fein pulverisierte und dann gewogene Substanz in den Zersetzungskolben, gibt genügend konz. H_2SO_4 zu, so daſs eine dünne Paste entsteht, erhitzt gelinde zur Austreibung von CO_2 oder anderen flüchtigen SS., kühlt ab, gibt in die Vorlage 60 ccm W., läſst das Endrohr des Kondensers darin eintauchen, füllt die MOHRsche Kugel mit W., verbindet hierauf den Zersetzungskolben luftdicht mit dem Methylalkoholdampfentwickler und dem Kondenser, fügt auf einmal die 20-fache Menge der H_2SO_4 an Methylalkohol zu und treibt mit den Dämpfen die gesamte Borsäure in die Vorlage. Die Erhitzung darf nur so hoch sein, daſs keine merkliche Abnahme des zugefügten Methylalkoholvolumens stattfindet; nach 30 Minuten wird die Vorlage gewechselt; beide Vorlagen werden vereinigt, mit Alkali neutralisiert (Congorot oder Methylorange) und dann titriert, wie in I. beschrieben. Gröſsere Mengen Fluor müssen vor der Best. entfernt werden. Vf. führt zum Schluſs einige nach diesen Methoden ausgeführte Analysen von kommerziellem Kalkborat an. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 699—701. 15/7. [20/5.] New-York.) BLOCH.

U. Roberto und **F. Roncali**, *Anwendung von Hydrazinsulfat bei der Bestimmung von oxydierenden Substanzen.* Ganz analog wie mit Chlor (vergl. Vff., L'Industria Chimica **6**. 93; C. **1904**. I. 1294) reagiert *Hydrazinsulfat* auch mit den O entwickelnden Substanzen, gemäſs der Gleichung:

$$H_2SO_4 \cdot N_2H_4 + O_2 = H_2SO_4 + 2H_2O + N_2.$$

So findet z. B. bei gelindem Erhitzen von *Kaliumpermanganat* mit Hydrazinsulfat unter Entfärbung der Lsg. eine Entw. von N statt, indem zunächst O sich bildet:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O + 3H_2O;$$
$$5H_2SO_4 \cdot N_2H_4 + 5O_2 = 10H_2O + 5H_2SO_4 + 5N_2;$$

d. h. für je 4 Mol. $KMnO_4$ werden 5 Mol. N in Freiheit gesetzt. Aus der entwickelten Menge N kann man daher in der früher (l. c.) für Chlorkalk geschilderten Weise den Gehalt einer $KMnO_4$-Lsg. berechnen. Beim *Kaliumbichromat* entsprechen 3 Mol. N 2 Mol. $K_2Cr_2O_7$:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O;$$
$$3H_2SO_4 \cdot N_2H_4 + 3O_2 = 3H_2SO_4 + 6H_2O + 3N_2.$$

Wie $KMnO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ lassen sich in dieser Weise wohl auch alle anderen O abgebenden Verbb., *Superoxyde*, *Chlorate* etc. analysieren. (L'Industria Chimica **6**. 178—79. 16/6. [April.] Turin.) ROTH-Breslau.

Manganbestimmung *in Ersen.* Vf. (C. B.) empfiehlt, bei der gewichtsanalytischen Manganbest. — u. ebenso auch bei der Fällung anderer Metalle mit Schwefelammonium — das auf dem Filter befindliche Schwefelmangan bei be-

decktem Trichter so lange mit absolutem A. auszuwaschen, bis alles Schwefelammonium verdrängt ist. Wenn das Filter völlig weifs ist, verdrängt man den A. durch Ä. und läfst den Nd. an einem w. Ort oder bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man erreicht so ein schnelleres Ablösen und Trocknen des Nd. und vermeidet Verluste. — Für die mafsanalytische Manganbest. empfiehlt Vf., das Erz vor dem Aufschliefsen zur Vertreibung organischer Substanzen zu glühen, ferner mit Flufssäure + Schwefelsäure aufzuschliefsen. Nach dem Verdampfen löst man alsdann in HCl und titriert wie gewöhnlich. Die zugesetzte H_2SO_4 wirkt dabei nicht störend; bei der gewichtsanalytischen Methode kann man mit Flufssäure und einer abgemessenen Menge H_2SO_4 aufschliefsen und dann nach Zusatz einer äquivalenten Menge von $BaCl_2$-Lsg. weiter arbeiten. Die Verwendung von Flufssäure dürfte sich auch bei anderen ähnlichen Analysen als praktisch erweisen. (Stahl u. Eisen **24**. 835. 15/7.) ROTH-Breslau.

Remo Corradi, *Mafsanalytische Bestimmung von Quecksilberdichlorid in Ätzsublimatpastillen.* Die Methode des Vfs. gründet sich auf die Rk.:

$$HgCl_2 + 2KJ = HgJ_2 + 2KCl.$$

Das gebildete HgJ_2 löst sich im überschüssigen KJ unter B. eines Doppelsalzes $KJHgJ_2$ auf. Vf. verwendet eine 2%ige KJ-Lsg., fügt tropfenweise dieselbe zu 10 ccm einer 1%ig. $HgCl_2$-Lsg., bis dafs der entstandene Nd. eben wieder verschwindet, bezw. die leichte Opaleszenz aufhört, und nachdem man durch 2—3-maliges Wiederholen genau die Anzahl der erforderlichen ccm KJ-Lsg. festgestellt hat, kann man ganz analog den Gehalt von z. B. 5 Sublimatpastillen in wss. Lsg. ermitteln. Die Ggw. von NaCl, Vaselineöl, Farbstoffen (Eosin, Erithrosin) wirkt bei dieser Methode nicht störend. (Boll. Chim. Farm. **43**. 424—27. Juni. [13/4.] Turin.) ROTH-Breslau.

F. M. Perkin und **W. C. Prebble**, *Elektrochemische Analyse des Goldes.* Vff. haben die verschiedenen Methoden der elektrolytischen Fällung des Au untersucht und gefunden, dafs die Methode des Doppelcyanids nur bei längerem Stromdurchgang zuverlässig ist, während die Sulfidmethode von E. SMITH bei k. Lsgg. in 5—6 Stdn. zum Ziele führt. Ferner wurde Au mit gutem Erfolg aus einer Lsg. in Rhodanammonium niedergeschlagen. Bei 0,02 Amp./qdm erhält man 0,5—0,8 g aus k. Lsgg. in 5—6 Stdn., mit 0,4—0,5 Amp. in 1½—2 Stdn. Bei geringer Stromdichte ist das Aussehen des Nd. besser, doch scheint ein dunkel gefärbter streifiger Nd. nicht ohne weiteres falsche Resultate zu geben. Zuweilen bildet sich infolge oxydierender Wirkung der Anode im Lauf der Elektrolyse etwas Canarin, das in Form eines gelben Schaumes an die Oberfläche steigt. Zufügung von Na_2S verhindert diese B., macht aber die Resultate leicht zu niedrig. Zur Verhütung der Ausscheidung von Goldthiocyanat ist Zugabe von etwas NH_3 zweckmäfsig, wodurch aber das Aussehen des Nd. leidet. — Aus Thiosulfatlsg. erhält man, unter Zers. des Thiosulfats, dunkle Ndd. — Zur Prüfung auf völlige Ausfällung werden einige ccm mit konz. H_2SO_4 erhitzt, nach dem Abkühlen verd. und mit $SnCl_2$ versetzt. Ausbleiben der violetten Färbung zeigt völlige Ausfällung an. Der auf einer Pt-Elektrode erzeugte Au-Nd. wird mittels KCN und etwas H_2O_2 entfernt. — Zum Schlufs geben Vff. eine durch Abbildungen erläuterte Beschreibung ihres elektrolytischen App. Bei Verwendung von Pt-Schalen wurden diese in ein mit einer Mischung Glycerin—W. (2 : 1) gefülltes Wasserbad gesetzt u. auf 55—60° gehalten. Der Wasserstand des Bades wurde konstant erhalten durch einen Docht von geeigneter Dicke, der durch Heberwirkung von einem oberhalb angebrachten Becherglase aus das verdunstende W. ersetzt. (Elektrochem. Ztschr. **11**. 69—73. Juli.) MITTASCH.

H. Henriet, *Über den atmosphärischen Formaldehyd.* Wie Vf. kürzlich (S. 154) gezeigt hat, erhält man beim Überleiten von Luft über 250° h. HgO einen Überschuſs an CO_2, der einem Formaldehydgehalt von 2—6 g pro 100 cbm Luft entsprechen würde. Nun hat A. GAUTIER den Vf. darauf aufmerksam gemacht, daſs bereits eine Luft, die 2 g Formaldehyd pro 100 cbm enthält, nicht mehr eingeatmet werden kann. Es muſs also neben freiem Formaldehyd eine Verb. dieses Aldehyds in der Atmosphäre enthalten sein, welche die Hauptmenge der fraglichen CO_2 beim Überleiten über HgO liefert. Vf. vermutet, daſs diese Verb. *Methylal* sei. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 67—68. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

M. Buisson, *Dextrose und Lävulose, ihre Berechnung.* Gegenüber REMY (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. **21**. 1002; C. **1904**. I. 1672) legt Vf. (vgl. auch Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. **21**. 499) dar, daſs unter Zugrundelegung der BIOTschen Formel die Berechnung nur dann mit dem Experiment übereinstimmt, wenn das Drehungsvermögen der Lävulose in saurer Lsg. eingesetzt wird, da bei Anwendung des Drehungsvermögens in wss. Lsg. sich ein Zuviel an Lävulose ergibt. Deswegen ist auch bei der Analyse eines Gemisches von Saccharose, Dextrose und Lävulose, das der Inversion nach CLERGET unterworfen wird, das Drehungsvermögen der Lävulose in saurer Lsg. in Rechnung zu bringen. Auch sonst muſs man genau den vom Vf. gegebenen Vorschriften folgen, während bei Ausführung der Inversion nach der deutschen Formel von LANDOLT u. HERZFELD als Rotationsvermögen der Lävulose bei 0 106° 77 einzusetzen wäre. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. **21**. 1233—34. Juni.) BLOCH.

Oscar Simon u. **Hans Lohrisch**, *Eine neue Methode der quantitativen Zellulosebestimmung in Nahrungsmitteln und Fäces.* Das PFLÜGERsche Verf. zur Glykogenbest. kann auch zur Ermittlung der Zellulose dienen. Die zu untersuchende Substanz (10 g) wird mit KOH von 50% 1 Stde. im kochenden Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten mit 3—4 ccm H_2O_2 versetzt. Unter erneuter Erwärmung entfärbt letzteres; sind noch ungel. Anteile zugegen, so wird die Behandlung noch $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. fortgesetzt. Dann fügt man $^1/_2$ Vol. A. von 96% zu, der etwa in Lsg. gegangene Zellulose ausfällt, während Pektin- u. Albuminstoffe in der stark alkal. Fl. gelöst bleiben. Manchmal mischt sich der A. nicht mit der Lauge, man kann diesen Übelstand durch Zusatz von 6—7 ccm Essigsäure beseitigen. Man saugt den Nd. auf gehärtetem Filter ab, wäscht mit viel W. und bringt schlieſslich auf einem gehärteten Filter zur Wägung. Die resultierende Zellulose bildet ein schneeweiſses, filziges Pulver, das höchstens 1% N enthält. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 55—58. 2/7. [6/5.] Dresden. Innere Abteil. d. Friedrichstädt. Krankenhauses.) NEUBERG.

Carlo Madella, *Über einige Bestimmungen der inneren Reibung der Milch.* Vorläufige Mitteilung. Vf. hat mit dem Viskosimeter von PAGLIANI (vgl. Supplemento all' Enciclopedia di Chimica del Guareschi 1888—1889. S. 368) in 17 Milchproben neben D., Asche, Trockenextrakt, W., Fett und Milchzucker die Ausflufsgeschwindigkeit bestimmt u. gefunden, daſs Beziehungen zwischen den Bestandteilen der Milch und dem inneren Reibungskoeffizienten bestehen. Man wird daher auch diese Konstante zur Milchprüfung heranziehen können. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 383—91. [März.] Pisa. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

F. Reiss, *Über die Prinzipien des Nachweises eines Wasserzusatzes zur Milch.* Vf. legt dar, auf Grund welcher Gesichtspunkte — indirekt aus der Erniedrigung der Milchtrockensubstanz, bezw. der D. von Milch und Serum, direkt aus dem Nitratnachweis — Wässerungen in den Laboratorien groſser Milchsammelstellen schnell u. sicher nachgewiesen werden. (Pharm. Zeitung **49**. 608—10. 20/7. Berlin.) DÜSTERB.

Edmund Graefe, *Über die Ungleichmäßigkeit des Stearingehaltes in Kompositionskerzen.* Unter *Kompositionskerzen* versteht man bekanntlich Kerzen, die aus einem Gemisch von wechselnden Mengen Paraffin und Stearin, meist $^2/_3$ Paraffin und $^1/_3$ Stearin, bestehen. Schon KREY (J. f. Gasbel. **33**. 430 [1890]) hat darauf hingewiesen, daſs der Stearingehalt in Spitze und Fuſs der Kompositionskerzen um 2—3% differiert. Vf. bestätigte diese Beobachtung und fand, daſs, je weiter von der Krone entfernt, um so ärmer das Material der Kerze an Stearin ist, und daſs diese Differenz bei längeren Kerzen noch um so mehr in die Erscheinung tritt. Diese Entmischung des Kerzenmaterials wird nun einzig und allein von dem zeitlich verschiedenen Erstarren der M. beim Kerzengieſsen selbst bedingt. Zur Best. des Stearingehaltes einer Kompositionskerze wird man daher stets die ganze Kerze aufschmelzen und von diesem Durchschnitt eine Probe nehmen müssen. Bei der Fabrikation der Kompositionskerzen wird man auf eine möglichst schnelle, intensive und gleichmäſsige Kühlung vor allem zu achten haben. (Seifensiederzeitung **31**. 512—13. 29/6. u. 530. 6/7. Webau.) ROTH-Breslau.

Zeffiro Pozzi, *Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Harn.* (Antwort an A. ARCHETTI.) Gegenüber ARCHETTI (S. 371) weist Vf. darauf hin, daſs POLLACCI seine Folgerungen stets auf eine Reihe von Unterss., nicht auf einen einzelnen Vers. gegründet habe. Auch habe POLLACCI sich nie mit dem Nachweis eines einzigen Bestandteiles der Rhodansäure begnügt, sondern immer ihre sämtlichen Elemente zu erkennen gesucht. Auf den Einwand von ARCHETTI (S. 318), daſs die Harnsäure HJO_3 zu reduzieren vermag, ist zu erwidern, daſs die Harnsäure nur langsam auf HJO_3 einzuwirken vermag, und daſs zudem ihre Ggw. bei der Versuchsanordnung von POLLACCI ausgeschlossen erscheint. (Boll. Chim. Farm. **43**. 427—31. Juni. [9/6.] u. 465—67. Juli. [23/6.] Pavia.) ROTH-Breslau.

Technische Chemie.

W. Thomason, *Die Verflüchtigung von Bleioxyd aus Bleiglasuren in die Atmosphäre einer Porzellankapsel und ihre Wirkung auf die bleilose Glasurmasse innerhalb derselben Kapsel.* Vf. trocknete flache Porzellanteller, wog sie, tauchte sie in eine bleilose Glasur, trocknete, wog wieder, behandelte hohle Porzellantassen in gleicher Weise, brachte beide in eine mit Bleiglasur überzogene Kapsel u. brannte sie. Es zeigte sich übereinstimmend (vgl. Tabellen des Originals), daſs unter gewissen Bedingungen PbO aus den Kapselwänden zur Ware in der Kapsel wandert. Scherben der Ware, welche gewöhnlich zum Überziehen der Kapsel dienen, enthalten anfangs Bleiglasur, werden aber um so ärmer an Bleioxyd, je mehr Pb-freie Ware verarbeitet wird. Umgekehrt findet wahrscheinlich Wanderung von Alkalioxyden oder Borsäure von der Ware zu den Wänden der Kapsel statt, da die Zus. der letzteren sich beträchtlich ändert. Die in einer Pb-losen Glasur auf diese Weise angesammelten 5—6% PbO sind nicht nötig für ein erstklassiges Prod., aber es ist augenscheinlich, daſs die Ggw. von Pb-Dampf eine stabilisierende Wirkung auf Pb-lose Glasuren ausübt und ihr zum nötigen Glanz verhilft, da bleilos glasierte Ware, in bleilos überzogenen Kapseln gebrannt, nicht oder nur unter gesteigerten Kosten zu gleicher Qualität führt. In einer Fabrik, wo viel Pb verarbeitet wird, kann man nur unter Anwendung von 2 Mahlvorrichtungen und 2 Brennöfen ganz Pb-freie Ware erzeugen. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 469—70. 16/5. [11/4.] London.) BLOCH.

W. Thomason, *Die Darstellung von Bleiglasuren von niederer Löslichkeit und einige bei diesem Prozeſs zu beobachtende Punkte.* Vf. schildert die Vorschriften,

welche die englische Regierung für die Bereitung von Bleiglasuren gab zwecks Einschränkung des *Plumbismus* und die Wirkung derselben auf die industrielle Darst. der Fritten. Die gebräuchliche Fritte ist *Bleidisilikat*, und die Glasur wird durch nasses Zusammenmahlen der Bleifritte mit einer Boraxfritte und einem rauhen Material, besonders Porzellanerde oder Cornish stone, hergestellt. Sie darf zu nicht mehr als 5% löslich sein, wenn sie in bestimmter Weise mit HCl behandelt wird, und der PbO-Gehalt wird dadurch so beschränkt, daſs z. B. manche Majolikafarben nicht hergestellt werden konnten. Nun fand Vf, daſs ein trockenes Mahlen der Glasur eine bedeutende Abnahme der Löslichkeit zur Folge hatte, und auf diesem Wege gelang es, Glasuren mit 55% PbO u. nur 3,0—3,5% Löslichkeit in 0,25%iger HCl darzustellen. Es scheint, daſs die Theorie vom Einfluſs der Oberfläche auf die Löslichkeit durch diese Tatsache gestützt wird; wahrscheinlich ist die verschiedene Gestalt der kleinen Partikel daran schuld; die trocken gemahlene Fritte hat eckige, die naſs gemahlene runde Partikel, welch' letztere dem Lösungsmittel die geringste Oberfläche im Verhältnis zu ihrer Masse bieten. Die Löslichkeit kann auch gehoben werden durch Rückstände von Bleifritte, welche immer im Brennofen bleiben und von der folgenden Boraxfritte aufgenommen und löslich gemacht werden, oder durch Rückstände von Boraxfritte, welche die Basicität der Bleifritte steigern und sie löslicher machen. Der Zusatz von $CaSO_4$ und Ersatz von Bleidisilikat durch Bleisulfid oder Bleisulfat führten nicht zur gewünschten Erhöhung der Unlöslichkeit; letzteres ist leichter löslich als Bleidisilikat, und es ist nicht einzusehen, warum in Betrieben, wo das Silikat verarbeitet wird, für die Arbeiter verd. H_2SO_4 bereit stehen muſs zur Sicherung gegen Plumbismus. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 470—75. 16/5. [11/4.] London.) BLOCH.

F. Garros, *Über neue Ergebnisse, gewonnen an Porzellanen und verschiedenen keramischen Produkten.* Vf. berichtet über die Herst. einer Emaille aus Zinnoxyd für die von ihm fabrizierten Gegenstände aus Asbestporzellan. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 68—70. [4/7.*].) DÜSTERBEHN.

C. Canaris jr., *Hochofenschlacke und Zement im Lichte der Zulkowskischen Theorie.* Vf. gibt zunächst einen Überblick der ZULKOWSKIschen Theorien (vergl. KARL ZULKOWSKI: „Zur Erhärtungstheorie des natürlichen u. künstlichen hydraulischen Kalkes", Berlin 1898, R. GAERTNERs Verlag und: „Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel", Berlin 1901, ferner: Die Chem. Ind. **22**. 280; C. **99**. II. 324). An der Hand derselben kann man nun die in einer Schlacke vorhandenen Verbb. bestimmen und ihrer Menge nach annähernd berechnen. Vf. kommt so zu folgender Zusammenstellung:

	$Al_2O_3 \cdot 2CaO$	$SiO_2 \cdot 2CaO$	$SiO_2 \cdot CaO$	CaO	Summe der Hydraulite
Schlacke	34,27	50,17	6,86	0,00	91,30
Schlackenzement.	26,36	38,60	5,28	12,10	70,24
Portlandzement	25,49	53,79	0,00	12,32	79,28
Eisenportlandzement . . .	28,12	52,60	2,06	8,62	82,78

Nach derselben enthält die hochbasische Hochofenschlacke dieselben Hydraulite wie der Portlandzement, und zwar in noch viel gröſserer Menge. Beide Prodd. sind vollkommen gleich zusammengesetzt, nur besitzt der Portlandzement einen hohen Gehalt von freiem Kalk. Granulierte basische Hochofenschlacke ist also nichts anderes als ein kalkarmer Portlandzement. Der Portlandzement ist anzusehen als ein Gemenge eines Körpers von der Zus. der Schlacke mit so viel Kalk, als beim Brennen unverbunden zurückgeblieben ist, während sich der Schlacken-

zement als ein absichtlich hergestelltes Gemenge von Schlacke und Kalk erweist. Ein Zement erfährt durch einen Zusatz von Schlacke durchaus keine Verdünnung, sondern eine Verbesserung. Eine Schlacke ohne Zusatz von Kalk angemacht erhärtet fast stets aufserordentlich träge und erlangt, besonders an der Luft, keine Festigkeit. Ebenso verliert ein Portlandzement seine hydraulischen Eigenschaften, wenn man ihm den freien Kalk entzieht. Der Kalk übt nach Vf. eine gewissermafsen aufschliefsende Wirkung aus. Er wirkt auf die kalte Schlacke nur langsam ein. Es ist klar, dafs diese Wirkung auf die feuerflüssige Schlacke eine viel energischere sein mufs, da sich die Moleküle noch in dem Zustande gröfserer Beweglichkeit befinden. Es gelingt, durch Granulation von Schlacke in Kalkmilch vorzügliche Zemente herzustellen. (Stahl u. Eisen **24**. 813—21. 15/7. Berlin.)

ROTH-Breslau.

Mathesius, *Die Entstehung der Schlacken in hüttenmännischen Prozessen. Die Konstitution der Schlacken, ihre industrielle Verwertung.* Die Schlacken haben die Aufgabe, auf etwaige Oxydulbildungen reduzierend zu wirken, die Temperatur zu regulieren und als Lösungsmittel für die miteinander reagierenden Substanzen zu fungieren. Hinsichtlich der Konstitution bestehen die Schlacken aus Sulfiden, Spinellen (Aluminate, Ferrate), Silikaten und Phosphaten. Spinelle entstehen, wenn die Basizität der Schlacke die Stufe des Singulo- oder Orthosilikats überschreitet, Al_2O_3 u. Fe_2O_3 bilden dabei als Säuren mit Metalloxyden oder -oxydulen die eben als Spinelle bezeichneten Verbb. Nach VOGT u. ÅKERMAN lassen sich alle Verbb. der Kieselsäure auf das Orthosilikat ($2RO \cdot SiO_2$) und das Metasilikat ($ROSiO_2$) zurückführen, und es entsteht in Schmelzen allemal das Mineral, dessen B. nach der chemischen Zus. erwartet werden darf, in der Silicierungsstufe des Trisilikats und bei rascher Abkühlung aber bilden sich ausnahmslos amorphe Gläser. — Die wesentlichste phosphorhaltige Schlacke ist die Thomasschlacke, in der die Phosphorsäure sich als vierbasisch phosphorsaurer Kalk neben Orthosilikaten, Spinellen und Sulfiden befindet. — Verwertet werden zur Zeit noch hauptsächlich die Silikat- und Phosphatschlacken, von denen einzelne unserer grofsen Eisenwerke täglich 3000000 kg produzieren. Die Verarbeitung zu Bausteinen dürfte kaum wieder in Aufschwung kommen, da beim jetzigen Betrieb allzu leicht verwitternde Schlacken entstehen. Aussichtsreich dagegen ist die Verwendung der Schlacken in der Zementfabrikation, da man die Verhältnisse kennen gelernt hat, unter denen ein Schlackenzusatz den Portlandzement zu verbessern vermag, und da durch PASSOWs Verf. die Schlacken allein so granulieren, dafs sich reaktionsfähige Kalkverbb. ausscheiden (Hansazement). Ein neuestes Verf. gründet sich darauf, dafs Zement und reaktionsfähige Kalksilikate beim Befeuchten mit W. aufquellen. Wassergranulierte Hochofenschlacke von genügender Basizität wird durch gespannten Wasserdampf in ihrer ganzen M. in höchst feines, weiches, trocknes, amorphes Pulver verwandelt, das wie Cement abbindet und erhärtet. Dieser Zement ist wegen der Ersparnis an Mahl- und Brennkosten der billigste u. besitzt bisher nie erreichte Feinheit. — Die Thomasschlacke wird zwar jetzt durch die Kugelmühlen in der Gesundheit weniger schädlicher Weise zu Düngemittel verarbeitet, doch wirkt störend, dafs letzteres verwehbar ist, schädigende Beimengungen von Ätzkalk, metallischem Eisen sowie Schwefelcalcium enthält und erst durch einen Verwitterungsprozefs aufgeschlossen werden mufs. Auch hier dürfte die Behandlung mit gespanntem Wasserdampf von gröfstem Vorteil sein, da das resultierende Pulver aufserordentlich fein, der Ätzkalk vollkommen abgelöscht, das Schwefelcalcium oxydiert, das Eisen, weil nicht zerkleinert, leicht abtrennbar und jede Staubentwicklung vermeidbar ist. In Deutschland werden jährlich gegen 60000 Doppelwagen Thomasschlackenmehl hergestellt. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **63**. 381—87; auch in Z. f. Elektrochemie **10**. 539—46.) ETZOLD.

O. F. Hudson, *Das Verglasen gewisser Arten von siliciumhaltigem Roheisen und seine Ursache.* Einige Arten Si-haltigen Roheisens haben grofskörnigen, andere einen glänzenden, feinkörnigen Bruch u. werden als „glasiges" Roheisen bezeichnet. Letzteres hat für die Giefserei geringeren Wert als die grofskörnige Art. Vf. gibt in Tabellen und Figuren die Resultate der in Gemeinschaft mit **J. M. Kidner** ausgeführten vergleichenden chemischen und mikroskopischen Unterss. dieser beiden Sorten, den Gehalt und die Gröfse des Graphits und Kühlungskurven von verschiedenen Proben und kommt zum Schlusse, dafs das Verglasen von Si-haltigem Fe hauptsächlich verursacht wird durch ein Steigen des %-Gehaltes an S, während die Verschiedenheit im Bruch auf den geringeren Umfang der Graphitplatten zurückzuführen ist. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 595—98. 15/6. [27/4.] Burton-on-Trent.) BLOCH.

F. Kellermann, *Plan einer neuen Methode zur Verhüttung von Zinkerzen.* Vf. schlägt vor, Schmelzöfen zu bauen, welche die kostspieligen Retorten entbehrlich machen und einen kontinuierlichen Betrieb ermöglichen. Die gemöllerten Erze werden mit dem Reduktionsmittel an der oberen Ofenmündung aufgegichtet und behufs leichten Flusses u. flüssiger Schlacke mit Zuschlägen beschickt. Als Brennmaterial ist jeder Brennstoff anwendbar. Beigefügt ist die Zeichnung u. Erläuterung eines derartigen Ofens, bei dem auf eine tägliche Beschickung mit 2760 kg geröstete, böhmische braune Zinkblende, 168 kg Flufspat und 396 kg Koks gerechnet u. ein Ausbringen von 842 kg (30,5 %) Kaufzink erwartet wird. (Berg.-Hüttenm.-Ztg. **63**. 369—72.) ETZOLD.

A. Torkar, *Verfahren zur Verarbeitung schwefel-, arsen- und antimonhaltiger Kupfererze, sowie Fahlerze ohne Brennstoffzusatz.* Von dem Verf. wird erwartet, dafs es wegen seiner Billigkeit die einzige Möglichkeit bietet, arme sulfidische Erze gewinnbringend zu verhütten. Es beruht auf der Ausnutzung der beim Bessemern von Kupfersteinen erzeugten Wärme zum Schmelzen von Erzen. Zur Erzielung eines langwährenden ununterbrochenen Ofenganges ist eine Ofenzustellung aus hochbasischem Material oder aus gekühlten Metallwänden erforderlich. Das Eisenoxydul wird durch die beim Schmelzen erzeugte Schlacke gebunden, welch letztere den SiO_2-Ersatz an der Oberfläche des Bades in den chargierten Erzen, bezw. in der Beschickung findet. Das Bessemern wird in der basischen Zustellung erreicht durch eine starke Schlackendecke über dem Steinbad und Einleiten von Prefswind knapp unter jener in den flüssigen Stein. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **52**. 175—77.) ETZOLD.

G. Kroupa, *Einfluss der Verunreinigungen auf die physikalischen Eigenschaften des Kupfers.* Vf. behandelt das Thema an der Hand von A. LEWIS' (Engineering, 4. Dez. 1903) Arbeit. Die Verunreinigungen zerfallen in drei Gruppen: 1. Metalle (Pb, Bi), die sich in freiem Zustande um die Cu-Kristalle absondern. 2. Elemente, die sich als Kupferlegierungen um die Cu-Kristalle absondern (Sn, Sb, As, O, P, S), unter denselben sondern sich die Sb-, Zn-, O-Legierungen in zwei Bestandteilen ab (Kupfer und Kupferantimoniat, Kupfer und Cu_2Zn (?), Kupfer u. Kupferoxydul [Cu_2O]), As, P und Sn dagegen scheiden sich als feste Lösungen aus, in denen zwei Mikrobestandteile nicht erkannt werden können. Cu scheidet sich als Cuprosulfid aus. 3. Metalle, die sich beim Erstarren nicht ausscheiden, sondern in den Kupferkristallen feste Lagg. bilden (Fe, Mn, Al, Ni). — Pb u. Bi bilden Häutchen um die Kupferkristalle und machen das Cu spröde. Bei Abwesenheit von Kupferoxydul genügen hierzu vom Bi bereits 0,002 %. 0,2 % As, P oder Sn bilden um reine Kupferkristalle ein Netzwerk, in dem zwei Bestandteile nicht nachweisbar sind, das Cu bleibt dabei walz- und schmiedbar. 0,2 % Sb, Zn oder O bilden in reinem Kupfer ein aus zwei Bestandteilen bestehendes Netzwerk, dabei ver-

schlechtern Sb und Zn die Walzbarkeit (Kantenrisse), vom Kupferoxydul aber kann schadlos 1% vorhanden sein. 0,2% Fe, Mn, Al oder Ni ändern die Mikrostruktur des Cu nicht. O soll den Einfluſs fremder Stoffe durch Oxydation neutralisieren, doch steht das nach LEWIS noch nicht hinreichend fest. Durch Verss. bewies letzterer aber, daſs As den nachteiligen Einfluſs des Pb und Bi bis zu einem gewissen Grade aufhebt, Sn, Mn u. Al denselben aber erhöhen. Fireboxplatten mit 0,08 Pb und 0,54 As waren gut, solche mit 0,23 Pb u. 0,08 As aber schlecht, As muſs also vorherrschen. Erklärt wird dieses Verhalten damit, daſs Bi und Pb in Kupferkristallen unl. ist, As aber mit Cu zum Teil eine Legierung bildet, die wahrscheinlich eine Lsg. des Cu-Arseniats in Cu ist. Diese als Netzwerk entwickelte Legierung dürfte Bi und Pb in solider Lsg. halten und so unschädlich machen. Ähnlich dem As dürfte nach LEWIS der O wirken, erst bei 0,9 Kupferoxydulgehalt nahm die Dehnbarkeit ab, Rotbruch trat erst bei 6,7% ein. Raffinadkupfer soll 99,6 Cu enthalten, auſserdem nicht mehr als 0,1 Pb oder As, 0,05 Sb, 0,005 Bi u. 0,1—0,2 O (von letzterem um so mehr, je mehr Verunreinigungen vorhanden sind). As-haltiges Cu eignet sich zu Kesselröhren u. Boxplatten, wegen Erhöhung der absol. Festigkeit, Unschädlichmachung des Bi und Pb und Steigerung der Härte u. Zähigkeit. P-haltiges Cu sollte nur aus bestem Cu (99,7—99,8) hergestellt werden (0,05—0,1 P, nicht mehr als 0,04 freies O). Zu Cu mit 2—3% Ni oder Mn, das sich durch groſse Festigkeit auszeichnet, ist behufs Vermeidung von Rissen nur hochgradiges Cu zu verwenden, von Pb und Sb sollten dann nur Spuren vorhanden sein. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **52**. 238—40.) ETZOLD.

M. Merz, *Über die Zugutemachung stark schlammbildender und im Nebengestein äuſserst fein eingesprengter Gold-Selen-Silbererze.* Im Hinblick auf das Beispiel von LEBONG-DONOK auf Sumatra, dessen Erze keine gute Rentabilität ergeben, wird auf Grund von Laboratoriumsverss. wegen der starken Schlammbildung, des hohen Gehaltes der Schlämme, der schwachen Amalgamierfähigkeit, des störenden Selen- und hohen Silbergehaltes und der feinen Verteilung der Edelmetalle, nasse Aufbereitung, Zerkleinerung des gesamten Materials zu Schlamm und ein Dekantationsverfahren empfohlen. Der Verbrauch an Kalk und Cyankalium würde zunächst gegenüber den jetzigen Kosten festzustellen sein. (Österr. Z. f. Berg.-Hütt. **52**. 59 bis 62. 70—72. 86—88. 99—102.) ETZOLD.

Rodolfo Namias, *Chemisches und praktisches Studium der hauptsächlichen Bäder für Galvanostegie.* Zu seinen Verss. benutzte Vf. eine Art Bunsenelement, das er auch für andere Zwecke empfiehlt, und das im porösen Gefäſs eine konz., mit überschüssiger H_2SO_4 angesäuerte Kaliumbichromatlsg., im Glasgefäſs eine gesättigte Chlorammoniumlsg. enthielt. Dieses Element liefert einen weit konstanteren Strom als das gewöhnliche Bunsenelement, entwickelt keine stechenden Dämpfe und arbeitet nur in beschränktem Maſse mit offenem Stromkreis auch ohne Amalgamation des Zinks. Die Lsg. von Chlorammonium wirkt auf das Zink nach der Gleichung: $Zn + 2NH_4Cl = 2ZnCl_2 + 2NH_3 + H_2$. Die störende B. von Zinkoxychlorid durch Einw. von NH_3 auf $ZnCl_2$ wird durch Einleiten von CO_2 in die NH_4Cl-Lsg. und B. von vorwiegend $ZnCO_3$, das sich absetzt, vermieden. Die Bäder für Galvanostegie scheidet Vf. in Bäder, bei denen der Elektrolyt a) aus einem sauren Salz und b) aus einem Doppelcyanid von Kalium und dem betreffenden Metall besteht. Im ersteren Fall erhöht man die elektrische Leitfähigkeit durch Zusatz von SS., und zwar zweckmäſsig von *Borsäure*. Vf. bespricht sodann die geeignetsten Bedingungen zur Darst. chemisch rationeller und technisch geeigneter Bäder für die galvanische *Vernickelung*, *Versilberung*, *Verkupferung*, *Vergoldung*, das *Platinieren*, *Verstählen* und *Vermessingnen*, doch muſs diesbezüglich auf die Originalarbeit verwiesen werden. (L'Industria Chimica **6**. 158—63. 1/6. Mailand.) ROTH-Breslau.

Werner-Kues, *Die Anwendung der Reinhefe in Melassebrennereien und die Verarbeitung von Melasseschlempe auf Dünger.* Vf. schildert die Erzeugung von A. aus Melasse nach dem alten Verf. und dem in den letzten Jahren wesentlich verbesserten Verf. mit Hilfe von Reinzuchthefe, sowie die den Melassebrennereien dadurch erwachsenden Vorteile. Auch das A. WENCKsche Verf. zur Herst. des Melasseschlempedüngers wird näher beschrieben. (Österr.-ung. Z. f. Zucker-Ind. u. Landw. **33**. 397—400. 15/7. Wien. Vortrag geh. auf d. Kongr. d. Österr. Spiritus-Grofsindustrie am 25/4.) MACH.

Filippo Perciabosco, *Winke über die Entfärbung und Entsäuerung der Olivenkernöle (Sulfuröle).* In dieser rein technischen Skizze bespricht Vf. die verschiedenen Verff. zum Bleichen und Raffinieren von Ölen und empfiehlt für die sogenannten Sulfuröle vornehmlich die Behandlung mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ oder auch mit Chlorkalk und Salzsäure. (L'Industria Chimica **6**. 173—78. 16/6.) ROTH-Breslau.

A. Semlitsch, *Die Verkokung der Braunkohle im Zeiltale in Ungarn.* Bereits VON HAUER wies darauf hin, dafs die neogene Braunkohle sich zum Verkoken eignen dürfte. Vff. beschreibt die verschiedenen diesbezüglichen Verss., welche schliefslich mittels des Stampfverfahrens gewaschener Braunkohle dahin führten, dafs mit 40% Lupényer und 60% oberschlesischem Koks ein gutes Roheisen liefernder regelmäfsiger Hochofenbetrieb möglich wurde. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **52**. 133—37. 150—53.) ETZOLD.

Lortet und **Hugounenq**, *Analyse des in den Urnen von Maherpra (Theben, 18. Dynastie) enthaltenen Natrons.* Es handelt sich um den Inhalt von acht gut verschlossenen Krügen, welche 1899 von LORET in dem Grabe eines Fürsten Maherpra, vermutlich eines Zeitgenossen des Königs Amenothes III., aufgefunden wurden. Die Analyse des gelblichen Pulvers hatte folgendes Resultat: Wohlriechendes Harz: 19,53%, Sägemehl und organische Reste: 3,68%, Sand und Ton: 12,44%, W., Verlust: 9,52%, NaCl: 14,88%, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$: 22,90%, $Na_2CO_3 \cdot 2NaHCO_3 \cdot 3H_2O$: 17,05%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 115—18. [11/7.*].) DÜSTERB.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 153120 vom 16/10. 1902. [11/7. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von α-substituierten Geraniolen.* Das Verf. zur Darst. der α-Alkyl- oder Arylgeraniole vom Typus $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH(R) \cdot OH$ besteht darin, dafs man *Citral* auf die bekannten Halogenalkyl- oder Halogenaryl-Magnesiumdoppelverbb. einwirken läfst und die so gebildeten Halogenmagnesiumverbb. der Formel $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH(C_nH_n) \cdot O \cdot Mg \cdot Hal$. mit W. oder verd. SS. zersetzt. Bei der Anwendung zu starker S. entsteht kein alkyliertes Geraniol, sondern ein KW-stoff (vgl. GRIGNARD, C. **1901**. II. 622). Die *Magnesiumverbindung* aus Bromäthylmagnesium und Citral gibt z. B. beim vorsichtigen Zufügen von Eiswasser eventuell unter Zusatz verd. Essigsäure *α-Äthylgeraniol*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2C(CH_3) : CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot OH$, Kp_{14}. 120°. *α-Methylgeraniol* ist eine wasserhelle Fl., Kp_{12}. 112—113°; *α-Phenylgeraniol* ein schwach gelbes Öl von starkem

Lichtbrechungsvermögen, Kp_{12}. 175—176°. Die α-substituierten Geraniole besitzen einen angenehmen, rosenähnlichen Geruch; sie sollen deshalb in der Parfümerie und aufserdem als Zwischenprodd. zur Darst. anderer Riechstoffe Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 153350 vom 2/8. 1901. [25/7. 1904].

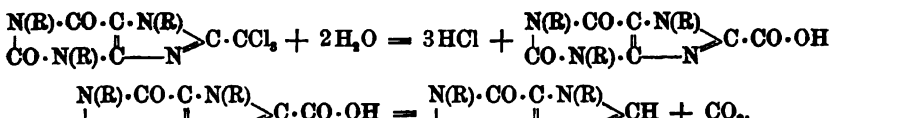
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung eines alkohollöslichen Acetylderivats der Zellulose.* Unterwirft man *Hydrozellulose* der Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. gröfserer Mengen konz. Schwefelsäure, so entsteht ein alkohollösliches Acetylderivat der Zellulose, während man bekanntlich bei Anwendung geringer Mengen Schwefelsäure zu alkoholunlöslicher *Acetylzellulose* gelangt. Die alkoh. Lsgg., sowie die Lsg. in Aceton, Eg. etc. werden durch W. in Flocken gefällt.

Kl. 12p. Nr. 152548 vom 28/2. 1903. [7/7. 1904].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxylsäure und Indoxyl.* Bei der Darst. von Indoxylsäure, bezw. Indoxyl aus Phenylglycin-o-carbonsäure hat man die Vermischung mit Alkali schon in wss. Lsg. bewirkt, dann das W. verdampft und das Gemisch in üblicher Weise verschmolzen. Während man so aber nur eine Ausbeute von 25—30% der Theorie gewinnt, erzielt man nunmehr über 90% der Theorie an Indoxylverbb., wenn man die Lsgg., bezw. die in Ggw. von W. hergestellten Mischungen der Phenylglycin-o-carbonsäure und Ätzalkalien im Vakuum erhitzt. Es findet hierbei ohne Zers. des Glycinsalzes Verdampfung des W. statt, und der Ringschluſs erfolgt in glatter Weise, trotzdem bei Beginn der Rk. (180°) die Mischung noch nicht ganz wasserfrei geworden ist.

Kl. 12p. Nr. 153121 vom 2/12. 1902. [11/7. 1904].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von 8-Xanthincarbonsäuren.* Die gemäfs Patent 146714 (C. **1903**. II. 1484) erhältlichen 8-Trichlormethylxanthine geben bei der hydrolytischen Spaltung Carbonsäuren, die aber sehr leicht Kohlensäure abspalten, so daſs in der Regel unmittelbar die entsprechenden Xanthine entstehen (vgl. Patentschrift 151133; C. **1904**. I. 1430):



Die Rk. kann nun bei der ersten Phase festgehalten werden, wenn man die Trichlorxanthine nur kurz mit W. kocht oder mit der Lsg. des Alkalisalzes einer schwachen S., z. B. Kaliumacetat, erwärmt, oder wenn man mit A. erhitzt u. den entstehenden Ester nachträglich verseift. Die Patentschrift enthält mehrere ausführliche Beispiele; man gewinnt z. B. aus *3-Methyl-8-trichlormethylxanthin* (glänzende Prismen aus Eg., zers. oberhalb 300°, ohne zu schm.) durch Lösen in kochendem W. *3-Methylxanthin-8-carbonsäure*, die aus der wss. Lsg. beim Abkühlen in glänzenden Blättchen, wl. in k. W., auskristallisiert; die S. läſst sich aus h. W. unverändert umlösen und spaltet erst beim längeren Kochen Kohlensäure ab. Die Kristalle enthalten 2 Mol. Kristallwasser, die sie bei 120° unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure verlieren; der Äthylester der S. schm. bei 304—305°, der Methylester bei 290—291°, beide Ester sind in A. wl. Aus *8-Trichlormethylkaffein*

erhält man durch Erhitzen mit wss. Kaliumacetat oder Natriumbutyrat *Kaffeïncarbonsäure* in feinen Nadeln. *Trichlormethyltheobromin* liefert beim Kochen mit Äthylalkohol Theobromincarbonsäureäthylester, verfilzte Nadeln, F. 300°, in W. u. A. wl., l. in ca. 500 Tln. kochenden A. Der Theobromincarbonsäuremethylester bildet weifse Nadeln, F. 270°. Aus den Theobromincarbonsäureestern gewinnt man durch Einw. von wss. Kalilauge *Theobromincarbonsäure*, kleine, zugespitzte Nadeln, F. 345°; das theobromincarbonsaure Kalium kristallisiert in feinen Nadeln, l. in 13 Tln. h. W. Die Xanthincarbonsäuren, ihre Salze u. Ester sollen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 153122 vom 20/5. 1903. [13/7. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 151190 vom 24/12. 1902; C. **1904**. I. 1586.)

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von 7¹,8-Dichlorkaffeïn*. Während man gemäfs dem Hauptpatent durch Einw. von Chlor auf *8-Chlorkaffeïn* bei einer Temperatur von mehr als 150° (3',8-)Dichlorkaffeïn erhält, entsteht bei niedrigerer Temperatur, am besten bei 100—110° *7¹,8-Dichlorkaffeïn*, dessen Eigenschaften aus der Patentschrift 145880 (C. **1903**. II. 1036) bekannt sind. Es ist nicht erforderlich, von fertigem Chlorkaffeïn auszugehen; man kann auch längere Zeit einen Chlorstrom über trockenes Kaffeïn bei 100—110° streichen lassen.

Kl. 40b. Nr. 152784 vom 1/1. 1902. [30/6. 1904].

Anton Manhardt, Wien, *Verfahren zur Herstellung einer Legierung aus Aluminium, Zinn, Antimon, Kupfer u. Magnesium*. Eine *Aluminiumlegierung*, welche widerstandsfähiger als Aluminium ist, trotzdem aber die schöne silberweifse Farbe desselben besitzt u. an der Luft dauernd behält, also nicht oxydiert, wird dadurch erhalten, dafs ca. 83,333 Tle. Aluminium nach und nach in ein geschmolzenes, aus ca. 10,033 Zinn, 0,167 Tle. Antimon, 0,075 Tle. Phosphor, 6,250 Tle. Kupfer und 0,050 Tle. Magnesium bestehendes Metallgemisch eingetragen, und dafs nach vollständigem Schmelzen noch etwa 0,050 Tle. Natriumbicarbonat und 0,033 Tle. Schwefel in die Metallmasse eingerührt werden.

Kl. 49i. Nr. 152848 vom 20/1. 1903. [4/7. 1904].

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen*. Homogene Körper aus *Tantal*metall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen werden dadurch hergestelllt, dafs das auf beliebigem Wege hergestellte Metallpulver zunächst durch Zusammenpressen oder Zusammensintern zu einem hinreichend festen Körper vereinigt wird und hierauf durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes im Vakuum oder indifferenter Umgebung bis zum Schmelzen erhitzt wird.

Kl. 89d. Nr. 152904 vom 8/3. 1903. [29/6. 1904].

Wilhelm Benemann, Neu-Schoensee b. Schoensee i. Westpr., *Verfahren zum schnellen Entzuckern von Zuckerabläufen und zur Gewinnung von Viehfutter*. Um *Zuckerabläufe* schnell unter Gewinnung von *Viehfutter* einerseits und *Melasse* andererseits zu entzuckern, wird den Abläufen vor, während oder nach dem Eindicken auf die bei den üblichen Arbeitsweisen erforderliche Konzentration ein als Viehfutter geeignetes *Denaturierungsmittel* (vergl. Anlage D. § 25, II der Ausführungsbestimmungen vom 6/1. 1903 zum Zuckersteuergesetz) wie *Reismehl, Ölkuchenmehl, Fleischfuttermehl, Fischfuttermehl, Palmkernmehl, Kokosmehl, Erdnufsmehl, Sesam-*

kuchenmehl, Darrschnitzelstaub, Baumwollensaatmehl, Kleie etc. zugesetzt, welches beim nachfolgenden Schleudern der erstarrten Füllmasse, bezw. des auskristallisierten Zuckers im Zucker verbleibt, so dafs ein fertig *denaturierter Zucker* für Fütterungszwecke einerseits u. andererseits Melasse, als ein Weiterverarbeiten auf Zucker im Rohrzuckerbetriebe nicht lohnender Ablauf der Schleudern (Endprod. der Rohzuckerfabrikation), gewonnen wird.

Bibliographie.

Aducci, M., La Fecola, sua fabbricazione e sua trasformazione in destrina, glucosio etc. Milano 1904. 12. XVI e 285 pg. c. figure. Mark 3.

Bellucci, G., La Chimica e la Fisica nell' Astronomia. Perugia 1903. 8. 28 pg.

Berendes, J., Der angehende Apotheker. Lehrbuch der pharmazeutischen Hilfswissenschaften. 3., vermehrte und verbesserte Auflage. Band II: Botanik, Pharmakognosie u. spezielle Pharmazie. Stuttgart 1904. gr. 8. VI u. 521 SS. mit 6 Tabellen und 485 Holzschnitten. Mark 10,60.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1903—1904, 624 und 527 SS. mit 1 kolor. Spektraltafel, 6 Tabellen u. 648 Holzschn. Mark 22,60.

Boone, W. T., Safe Course in Experimental Chemistry. London 1904. 8. 188 pg. cloth. Mark 2,20.

Bottone, S. R., Radium and all about it. London 1904. 8. Mark 1,20.

Czaplewski, E., Kurzes Lehrbuch der Desinfektion. Bonn 1904. 12. 112 SS. kart. Mark 2,40.

Brannt, W. T., Practical Treatise on Distillation and Rectification of Alcohol. 2. edition, rewritten. London 1904. 8. with 105 illustrations. cloth. Mark 21,60.

Brauns, R., Das Mineralreich. (30 Lieferungen.) Stuttgart 1904. gr. 4. ca. 500 SS. mit 44 Tafeln (73 in Farbendruck) und zahlreichen Figuren. — Liefg. 17—23: SS. 209—296 mit 19 Tafeln (15 in Farbendruck). Jede Liefg. Mark 1,50.

Ciamician, G., I Problemi chimici nel nuovo secolo. Bologna 1903. 8. VII e 66 pg. Mark 1,60.

Danne, J., Le Radium, sa préparation et ses propriétés. Avec préface par C. LAUTH. Paris (Génie civil) 1904. 8. 84 pg. av. 35 figures. toile. Mark 3,50.

Eder, J. M., und **Valenta, E.**, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Halle 1904. gr. 4. XVI und 858 SS. mit 60 Tafeln und 93 Abbildungen. Leinenband. Mark 25.

French, W., and **Boardman, T. H.**, Practical Chemistry. Part II. London 1904. 8. 140 pg. cloth. Mark 1,70.

Part I, by W. FRENCH. 1900. 138 pg. cloth. Mark 1,70.

Gadd, H. W., Drugs; their Production, Preparation, Properties. London 1904. 8. 192 pg. cloth. Mark 5.

Gill, A. H., Short Handbook of Oil Analysis. 3. edition. Philadelphia 1903. 8. 139 pg. cloth. Mark 7,50.

Guillaume, C. E., Les applications des Aciers au Nickel, avec un appendice sur la théorie des Aciers au Nickel. Paris 1904. 8. VII et 215 pg. av. 25 figures. Mark 3.

Guillet, L., L'industrie de la Soude. Paris 1904. 8. 179 pg. av. 23 figures. Mark 2,20.

Hammarsten, O., Lehrbuch der physiologischen Chemie. 5., völlig umgearbeitete Auflage. Band II. Wiesbaden 1904. gr. 8. SS. VIII und 361—715 mit 1 Spektraltafel.

Preis des jetzt vollständigen Werkes, 723 SS. mit 1 Spektraltafel. Mark 17.

Holzner, G., Tabellen zur Berechnung der Ausbeute aus dem Malze und zur saccharometrischen Bieranalyse. 4., verbesserte u. vermehrte Auflage. München 1904. 8. Leinenband. Mark 7,50.

Jones, H. C., Elements of Inorganic Chemistry. London 1904. 8. with figures. cloth. Mark 6,70.

Kablukow, Grundzüge der anorganischen Chemie. 3., verbesserte Auflage. (Russisch.) Moskau 1904. 8. 329 SS. mit 2 Spektraltafeln u. 113 Abbildungen. Mark 5.

Lippmann, E. O. v., Die Chemie der Zuckerarten. 3., völlig umgearbeitete Auflage der preisgekrönten Schrift des Verfassers „Die Zuckerarten u. ihre Derivate". 2 Teile. Braunschweig 1904. gr. 8. XXVIII und 2003 SS. Mark 30.

Mann, H., Die moderne Parfümerie. Anweisung und Sammlung von Vorschriften zur Herstellung sämtlicher Parfümerien u. Kosmetika. Augsburg 1904. gr. 8. VIII und 525 SS. Leinenband. Mark 10.

Marchis, L., Thermodynamique. Avec préface par P. DUHEM. Partie I: Notions fondamentales. Grenoble 1904. gr. in-8. 176 pg. av. 15 figures. Mark 4,50.

Mouneyrat, A., La Purine et ses dérivés. Paris 1904. 8. 99 pg. cart. Mark 1,80.

Mayer, H., Die neueren Strahlungen. Kathoden-, Kanal-, Röntgenstrahlen und die radioaktive Selbststrahlung (Becquerelstrahlen), vom Standpunkte der modernen Elektronentheorie behandelt und im Zusammenhange dargestellt. Mähr.-Ostrau 1904. gr. 8. V und 68 SS.

Miethe, A., Dreifarbenphotographie nach der Natur, nach den am photochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin angewandten Methoden. Halle 1904. 8. V u. 80 SS. mit 1 kolorierten Tafel u. 9 Figuren. Mark 2,50.

Pezzolato, A., Appunti di Chimica applicata alla tecnologia del Tabacco. Roma 1903. 8. 131 pg.

— Conferenze sulla Chimica applicata alla tecnologia del Tabacco. Roma 1903. 8. 334 pg.

Pfanhauser, W., Die Galvanoplastik. Halle 1904. gr. 8. XI u. 138 SS. mit 35 Abbildungen. Mark 4.

Pfuhl, E., Papierstoffgarne (Zellstoffgarne, Xylolin, Silvalin, Licella), ihre Herstellung, Eigenschaften u. Verwendbarkeit. Riga 1904. gr. 8. IV u. 143 SS. mit 6 Tafeln. Mark 5.

Pizzighelli, G., Anleitung zur Photographie. 12., vermehrte und verbesserte Auflage. Halle 1904. 8. VIII und 414 SS. mit 24 Tafeln und 222 Abbildungen. Leinenband. Mark 4.

Ruhmer, E., Radium und andere radioaktive Substanzen. Mit ausführlicher Literaturübersicht. Berlin 1904. gr. 8. 51 SS. mit 8 Figuren. Mark 2,50.

Rutherford, E., Radio-Activity. Cambridge 1904. 8. with figures. cloth. Mark 10,80.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von **F. B. Ahrens**. Band IX. Heft 3—5. Stuttgart 1904. gr. 8. 112 SS. mit 1 Abbildung.

Inhalt: **Ephraim**, F., Das Vanadin und seine Verbindungen. Mark 3,60.

Schoch, C., Die moderne Aufbereitung der Mörtelmaterialien. 2. Auflage. Berlin 1904. gr. 8. VII und 475 SS. mit 226 Figuren und 5 Tafeln.

Schluſs der Redaktion: den 1. August 1904.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLANDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien 1901:

Die dissipatorische Arbeitsmethode

zur Behandlung flüssiger und gasförmiger Massen im Grossbetriebe, besonders der Abwässer aus Städten, Bergwerken, Fabriken etc.

von **Oscar Freysoldt.**

IV und 55 Seiten in Oktav mit 40 Textfiguren und 4 Tafeln in Folio. Preis 8 Mark.

In der vorliegenden Schrift behandelt der Verfasser ein Verfahren, mittels dessen er vollständig neue, bisher noch nie betretene Wege einschlägt, um die in den Körpern liegenden Naturkräfte zur Erreichung höchstmöglicher chemischer wie physikalischer Effekte derart zu entwickeln, dafs diese mit der denkbar gröfsten Geschwindigkeit zum erstrebten Ziele führen müssen.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6.

Als Sonderausgabe aus den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft« erschien:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild,

im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in 8° mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW., Karlstrasse 11.

Viennent de paraître

Oeuvres complètes

de

J. C. Galissard de Marignac

publiées par **E. Ador.**

(Hors-série des Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève.)

2 volumes in -4.

(I. vol.: LVI et 701 pages avec le portrait de Marignac et 13 planches. — II. vol.: 839 pages avec 7 planches.)

Prix des 2 volumes: 24 Mark ou 30 Francs.

Les mémoires originaux de C. de Marignac (— sur les poids atomiques des corps simples, recherches cristallographiques, sur la chaleur spécifique des solutions salines etc. —) publiés à l'origine principalement dans les Archives des sciences physiques et naturelles de Genève, dans les Annales des Mines, dans les Annales de Chimie et de Physique etc., sont peu accessibles aux recherches des Chimistes, c'est pourquoi à la demande de plusieurs savants, ils ont été réunis en volumes.

Der Inhaber des deutschen Patentes No. 124985, betreffend:

„Verfahren zur Gewinnung von Albumosen, Peptonen und anderen stickstoffhaltig. Körpern aus Hefe"

ist bereit, dieses Patent zu verkaufen oder darauf Lizenz. zu erteilen. Etwaige Interessenten belieben sich an untensteh. Adresse zu wenden. **Patentanwälte A. du Bois-Reymond, Max Wagner u. G. Lemke, Berlin NW. 6, Luisenstr. 29.**

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenzlehre Schlufssteinlegung

von

Ludwig Zeschko,

Verfasser von „Neue chemische Theorie".

I.

35 Seiten in -8.

Preis 1 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

In unserem Verlage erschienen die folgenden Arbeiten von

G. A. Hagemann

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper.

58 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 1,20.

Einige kritische Bemerkungen zur Aviditätsformel.

12 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Ueber Wärme- und Volumänderung bei chemischen Vorgängen.

16 Seiten gr. 8. 1887. Preis ℳ 0,60.

Die chemischen Kräfte.

23 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,80.

Die Aggregatzustände des Wassers.

11 Seiten gr. 8. 1888. Preis ℳ 0,60.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 Mark.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Hähne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt (über 5000 Stück geliefert)

Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.

Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabriki Quecksilberpräparate

Hierzu eine Beilage betreffend die **Weltausstellung Lüttich 1905.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 8. **Chemisches** 1904. Bd. II.
S. 629—680.
Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Rebenstorff (H.), Austrocknen von Flaschen 629.
Kob (E.), Verbindungs- u. Bürettenhahn 629.
Loczka (J.), Gasentwicklungsapp. 629.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Quartaroli (A.), Reaktionsgeschwindigkeit in wäss. Lsgg. in der Nähe der Temperatur der maximalen Dichte 630.
Van der Wielen (P.), Best. von l. Bestandteilen in Grundstoffen und Präparaten 630.
Ariès (E.), Grundgesetz der osmotischen Erscheinungen 631.
Bordier (H.), Änderung des Brechungsexponenten in einem der Wirkung des Stromes unterworfenen Elektrolyten 631.
Brochet (A.) und Petit (J.), Einfluss der Stromdichte bei der Elektrolyse mit Wechselstrom 631.
Walker (J.), Theorie der amphoteren Elektrolyte 631.
Kufferath (A.) u. Merckens (W.), Neue Strahlen in Harzen? 631.
Meyer (J.), Abgabe einer wägbaren Emission durch Teile des menschlichen Körpers 632.
Bichat (E.), Einw. der n-Strahlen auf phosphoreszierende Sulfide 632.
Becquerel (J.), Natur und Refraktion der n- und n_1-Strahlen 632. 633.
Bodenstein (M.), Autokatalyse in heterogenen Systemen 633.
Herzog (R. O.), Einw. von Emulsin 633.
Pozzi-Escot (M. E.), Einw. von Katalase auf Wasserstoffsuperoxyd 633.
Ohmann (O.), Selbstentzündung des gelösten Phosphors 634.
Rebenstorff (H.), Nachw. des Dampfdruckes von Ä. 634. — Bleichen mit schwefliger Säure 634.
Thallwitz (J.), Darst. von metallischem Silber 634.

Anorganische Chemie.

Richards (Th. W.) und Stull (W. N.), Neue Methode, Zusammendrückbarkeiten zu bestimmen. Mit Anwendungen auf Brom, Jod, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff, Phosphor, W. und Glas 635.
Richards (Th. W.), Bedeutung der Verände-

rungen des Atomvolumens. Wirkungen von chemischen u. Kohäsionsbinnendrucken 635.
Bodenstein (M.), Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie 635.
Bodenstein (M.) und Geiger (A.), Dissociation von Bromwasserstoff u. Chlorwasserstoff 636.
Francesconi (L.) u. Bresciani (G.), Darst. von Nitrosylchlorid 637.
Canbet (F.), Verflüssigung von Gasgemischen. Gruppe: Kohlendioxyd, Stickoxydul 637.
Moissan (H.) u. Rigaut (A.), Verwendung von Calcium zur Darst. von Argon 637.
Crookes (W.), Wirkung v. Radiumemanation auf Diamanten 637.
Dewar (J.), Gasabsorption durch Holzkohle bei niederer Temperatur 637.
Paternò (E.) und Mazzucchelli (A.), Kolloidale Eigenschaften des Fluorcalciums 638.
Colson (A.), Konstitution der gel. Salze 638.
Morley (E. W.), Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen 638.
Euler (H.), Komplexbildung. Pyridinkomplexe 638.
Granger (A.) u. de Schulten (A.), Kristallinische Kupferjodate 639.
Debierne (A.), Radioaktives Blei, Radiotellur und Polonium 639.

Organische Chemie.

Bau (A.), Entstehung der im Fuselöl vorhandenen höheren Fettsäuren und AA. 640.
Astruc (A.) und Baud (E.), Thermochemie und Acidimetrie der Monomethylarsinsäure 640.
Bouveault (L.) und Wahl (A.), Darst. der Nitroessigester 640.
Jungfleisch (E.), d- und l-Milchsäure verhalten sich bei den Rkk. nicht gleich 641.
Coops (G. H.), β-Isoäpfelsäure 641.
Wolff (L.) und Kopitzsch (H.), Azine von β-Ketonsäureestern 641.
Fischer (E.) und Suzuki (U.), Derivv. der α-Pyrrolidincarbonsäure 643.
Maquenne (L.) u. Goodwin (W.), Zellose 644.
Ford (J. S.), Litners lösliche Stärke und die Best. der „diastatischen Kraft“ 645.
Garelli (F.) und Falciola (P.), Kryoskopische Unterss. über Lgg. von Gasen in Fll. 646.
Schmidt (E.) und Korndörfer (G.), Isokreatinin 646.
Berthelot, Langsame Oxydation des Cyans und der Cyanide durch freien Sauerstoff 646.
Isaac (S.), Purinbasen der Heringslake 647.
Lemoult (P.), Orthophosphorsäureanilid und seine Homologen; Nichtexistenz der Verbindung $C_6H_5NH \cdot P(NC_6H_5)_2$ 647.
Freundler (P.), Alkalische Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols 647.
Mameli (E.), Methylpiperonyläther 648.
v. Braun (J.), Entalkylierung sekundärer Amine 648.
Moureu (Ch.) und Brachin (M.), Kondensation der Acetylenketone mit den Alkoholen und Phenolen 649.
Wallach (O.), Additionsprodd. von N_2O_3 und von NOCl an ungesättigte Verbb. 650.
Wallach (O.) u. Müller (H.), Verbb. der Anetholreihe 651.
Wallach (O.) u. Müller (H.), Verbb. der Isosafrolreihe 652.
Wallach (O.) und Beschke (E.), Verbb. der Methylisoeugenolreihe 652.
Wallach (O.), Neuer Fall von optischer Isomerie. 1,3-Methylcyklohexanon 652. — Isoxime 653.
Kondakow (J.), Dicyklische Thujene 654.
Minovici (St.), Phosphorwirkung auf Terpentinöl 654.
Wallach (O.), Spaltung des Kampferphorons. 1,2-Methylpentanon 654.
Francesconi (L.) und Piazza (E.), Silber- und Quecksilberverbb. einiger Oxime und Umwandlung stereoisomerer Oxime 655.
Oddo (G.), Konstitutionsfrage des Kampfers 655. — Metallorganische Synthesen in der Kampfergruppe 655.
Straub (W.), Chemismus der Wirkung belichteter Eosinlsg. auf oxydable Substanzen 655.
Perrier (G.), Benzoylacenaphten 655.
Simon (L. J.) und Conduché (A.), Einw. von Oxalessigester auf Benzaldehyd in Ggw. primärer Amine 656.
Noelting (E.), Lorber, Gurwitsch, Jelensperger, Braun und Holzach, B. von Indazolen aus nitrierten, orthomethylierten Aminen 656.
Freundler (P.), Umwandlung der o-substituierten Azo- und Hydrazokörper in Indazylderivv. 661. — Indazylderivv. 661.
Miethe (A.) und Book (G.), Konstitution der Cyaninfarbstoffe 661.
Steudel (H.), Thymusnukleïnsäuren 662.
Osborne (Th. L.) u. Harris (I. F.), Spez. Drehung einiger vegetabilischer Proteïne 663. — Grenzen der Fällung mit Ammoniumsulfat bei Proteïnen 663.

Physiologische Chemie.

Issajew (W.) und Kalliski (S.), Hefenoxydase 663.
Gonnermann (M.), Rübeninvertase 663.
Charabot (E.) und Laloue (G.), Zirkulationsmechanismus der Riechstoffe bei der Pflanze 663.
Petraschevsky (L.), Atmungskoeffizienten der einzelligen Alge Chlorothecium saccharophilum 663.
Abderhalden (E.) und Oppenheimer (C.), V. von Albumosen im Blute 664.
Waller (A. D.), Physikalische Verwandtschaft zwischen Chlf. und Blut 664.
Krüger (F.), Leukocyten und Blutgerinnung 664.
Mörner (K. A. H.), Brenztraubensäure unter den Spaltungsprodd. der Proteïnstoffe 664.
Engels (W.), Bedeutung der Gewebe als Wasserdepots 665.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 8. 24. August.

Apparate.

H. Rebenstorff, *Vorrichtung zum Austrocknen von Flaschen.* Vf. empfiehlt, zum Austrocknen von Flaschen die billige rohe H_2SO_4 anzuwenden. Über den einen Schenkel einer U-förmigen Röhre, die an diesem Ende mit einer nach unten gebogenen Kapillare versehen, am anderen Ende mit einem Trichter verbunden ist, stülpt man die zu trocknende Flasche. Nach dem Eingießen der H_2SO_4 in den Trichter beginnt die S. aus der Kapillare an der äußeren Wandung der U-Röhre herabzufließen (in ein untergestelltes Becherglas) u. so die Luft zu trocknen. Dieses Verf. eignet sich auch als Vorlesungsvers., um die Hygroskopizität des H_2SO_4 zu zeigen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **17**. 159—60. Mai. Dresden.) VOLLAND.

Eduard Kob, *Verbindungs- und Bürettenhahn.* Statt zweier Ansatzrohre hat dieser neue, wenig zerbrechliche Verbindungshahn (Fig. 27) nur ein solches, das der Länge nach durch eine Scheidewand in zwei Teile geteilt ist. Der Hahnküken hat nur eine Bohrung, die so angeordnet ist, daß einmal die obere und nach einer halben Drehung die untere Hälfte des Verbindungsrohres geöffnet, bezw. geschlossen wird. Der Hahn wird auch als Bürettenhahn für Ab- u. Zulauf konstruiert und ist von CHRIST. KOB & Co. in Stützerbach in Th. zu beziehen. (Chem.-Ztg. **28**. 729. 3/8.) VOLLAND.

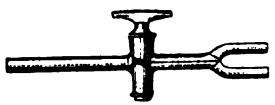


Fig. 27.

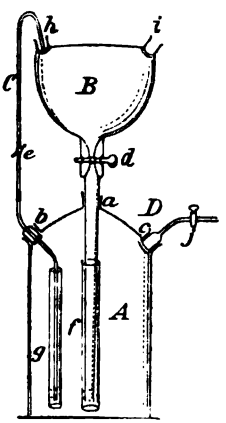


Fig. 28.

Josef Loczka, *Gasentwicklungsapparat.* Die in Fig. 28 wiedergegebene Modifikation besteht im wesentlichen darin, daß die zwei unteren Kugeln des KIPP-WARTHAschen App. hier zu einem Gefäß zusammengezogen sind, daß die das obere u. untere Gefäß verbindende Röhre aus Glas u. an ihr ein doppelt durchbohrter Hahn angebracht ist, mittels dessen nicht nur die ungesättigte S. wieder in das obere Gefäß zurückgedrängt wird, sondern auch die abgestumpfte aus dem App. entfernt werden kann. Der völlig aus Glas bestehende App. ist zur Entw. von CO_2, H_2S, H u. auch von HCl-Gas (NH_4Cl oder geschmolzenes NaCl + konz. H_2SO_4) geeignet. Die Bestandteile des App. sind folgende: Eine dreihalsige WOULFFsche Flasche *A*. Ein Säurebehälter *B*, dessen röhrenartige Verlängerung fast bis auf den Boden der Flasche *A* reicht, in den Hals *a* eingeschliffen ist u. an ihrem verdickten Teil einen Hahn *d* hat. Die Röhre *C*, die in einem hohlen Glasstöpsel eingeschmolzen, in den Hals *b* der Flasche *A* eingeschliffen und mit dem doppelt

durchbohrten Hahn *e* versehen ist. Die mit dem Hahn *j* versehene Röhre *D*, deren erweiterter Teil einen in den Hals *c* der Flasche *A* eingeschliffenen Stöpsel bildet. Um den in die Flasche *A* reichenden Teilen von *B* u. *C* das feste Stehen und eine gewisse Beweglichkeit zu sichern, befinden sich diese in an beiden Enden offenen Röhren, die in einer Höhe von 1—2 cm vom unteren Ende mit 4—5 Löchern versehen sind.

Durch *c* gibt man so viel kleine Kieselsteine in die Flasche *A*, daſs deren Boden 2 cm hoch damit bedeckt ist und auf diese Kieselschicht die betreffende Entwicklungssubstanz. Die S. wird durch *i* in das Gefäſs *B* eingeführt, von wo aus sie durch den Hahn *d* auf die Substanz gelangt; mit dem Hahn *e* wird die Verb. zwischen *A* u. *B* eingestellt. Die Gasentw. wird mittels des Hahnes *j* reguliert. Entsteht eine zu stürmische Gasentw., so wird die überflüssige S. nach Schlieſsen der Hähne *d* und *j* durch die Röhre *C* wieder in das Gefäſs *B* zurückgedrängt. Enthält *A* viel abgestumpfte S., so kann diese durch die zweite Bohrung des Hahnes *e* aus dem App. entfernt werden. Die Stöpsel sind an den Hals *b* und *c* in üblicher Weise zu befestigen. Der App. ist von CALDERONI & Co. in Budapest zu beziehen. (Chem.-Ztg. **28**. 729—30. 3/8. Budapest. Chem. Lab. des ungar. Nationalmuseums.) VOLLAND.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Quartaroli, *Reaktionsgeschwindigkeit in wässerigen Lösungen in der Nähe der Temperatur der maximalen Dichte.* Die molekulare Umwandlung, die das Dichtemaximum des W. verursacht, geht in einem ziemlich groſsen Temperaturintervall vor sich, so daſs man auf die Verschiebung der Temperatur des Maximums durch lösliche Zusätze das VAN'T HOFFsche Gesetz nicht anwenden kann. Da sich die innere Reibung des W. in der Nähe jener Temperatur unregelmäſsig ändert, ist anzunehmen, daſs auch die Reaktionsgeschwindigkeiten in jenem Temperaturgebiet Anomalien zeigen. Vf. verfolgt die Verseifung von Methyl- und Äthylacetat durch Natronlauge in rein wss. Lsg. und bei Zusatz von A. und Methylalkohol, durch den die Temperatur des Maximums der Dichte verschoben wird, zwischen 20 und 0°, in sehr kleinen Temperatursprüngen und mit groſser Sorgfalt. Vf. stellt die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit (*k*) mit der Temperatur durch die Gleichung dar: $\log k = a + bt$. (Die sonst vorgeschlagenen Gleichungen werden diskutiert.) *a* und *b* werden aus Beobachtungen bei 10 und 20° abgeleitet. Dieselbe Gleichung, die die Beobachtungen in einem ziemlich groſsen Temperaturintervall oberhalb 10° darstellt, versagt unterhalb 10°. Auch wenn man die Konstanten aus den für 20 und 1° gefundenen Daten berechnet, ist die Übereinstimmung unterhalb von 10° schlecht, so daſs die Extrapolation allein die Differenzen nicht bewirkt. Auch die von anderen Autoren vorgeschlagenen Formeln versagen. Bei Zusatz von A., der die Temperatur des Maximums herabsetzt, gelten die Formeln etwa bis 3° und versagen unterhalb. Der Alkoholzusatz erhöht die innere Reibung beträchtlich. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats wird durch den Zusatz herabgesetzt, die des Äthylacetats kaum verändert. (Gaz. chim. ital. **34**. I. 505—16. 24/6. [20/2.] Pisa. Lab. Agrar. Chim. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

P. Van der Wielen, *Die Bestimmung löslicher Bestandteile in Grundstoffen und Präparaten.* Bei der Best. der Löslichkeit eines Stoffes in W., A., Ä. oder sonstigen Lösungsmitteln ist es durchaus erforderlich, immer eine bestimmte Methode anzuwenden und anzugeben, nach welcher Methode die Löslichkeit bestimmt wurde. Als zweckmäſsigste hat sich die Macerationsmethode erwiesen: Man zieht die zu

untersuchende Substanz mit der 10-fachen Gewichtsmenge Lösungsmittel aus, filtriert unter Verwerfung des zuerst filtrierenden Anteiles einen aliquoten Teil ab, verdampft das Lösungsmittel, trocknet und wägt. Ist das Lösungsmittel W. oder A., so muſs zuvor der Wassergehalt der Substanz ermittelt und in Rechnung gebracht werden. (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 426—34. 14/5.) HENLE.

R. Ariès, *Das Grundgesetz der osmotischen Erscheinungen.* Vf. leitet mathematisch-thermodynamisch ab, daſs, wenn sich eine Lsg. unter einem Druck p_1 mit dem gleichtemperierten Lösungsmittel, das unter dem Druck p_2 steht, im osmotischen Gleichgewicht befindet, das Potential des Lösungsmittels in beiden Fll. das gleiche ist. Wenn ein System, das durch poröse Wände in Teilsysteme von der gleichen Temperatur abgeteilt ist, sich im Gleichgewicht befindet, ist das Potential irgend eines Körpers im System konstant, welchen Raum er auch im ganzen System einnimmt. Dabei können die Scheidewände für einzelne Körper vollständig permeabel oder impermeabel sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 196—98. [18/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

H. Bordier, *Änderung des Brechungsexponenten in einem der Wirkung des Stromes unterworfenen Elektrolyten.* Vf. elektrolysiert Lagg. von $CuCl_2$ und ähnlichen Salzen zwischen Kohleelektroden, bestimmt den Brechungsexponenten und korrigiert für die durch die Temperaturerhöhung eingetretene Änderung des Brechungsvermögens. Der Brechungsexponent einer leitenden Lsg. nimmt unter sonst gleichen Bedingungen um so mehr ab, je verdünnter die Lsg. ist. Die Änderung ist der Stromintensität proportional. Vf. glaubt, daſs die Messung des Brechungsexponenten zur Messung der Stromintensität und zum Konstatieren des Endpunktes bei der Elektroanalyse dienen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 191—93. [18/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

André Brochet und **Joseph Petit**, *Einfluſs der Stromdichte bei der Elektrolyse mit Wechselstrom.* (Vgl. S. 172.) Die Vff. elektrolysieren Ni in KCN-Lagg. bei verschiedenen Wechselzahlen und Stromdichten. Bleibt die Stromdichte unter 7 Amp. pro qcm, so fällt die Ausbeute mit steigender Frequenz, oberhalb der Grenze steigt sie mit steigender Frequenz, dabei geht sie durch ein Maximum, das um so schwächer ist und einer um so höheren Wechselzahl entspricht, je höher die Stromdichte ist. Mit steigender Stromdichte steigt die Ausbeute rapid, geht durch ein Maximum und nimmt dann um so schneller ab, je niedriger die Wechselzahl ist. Mit fallender Wechselzahl und steigender Stromdichte nähert sich die Ausbeute der Null, obwohl die Verhältnisse dem Gleichstrom immer ähnlicher werden! Analogieschlüsse sind auf diesem Gebiet nicht möglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 193—96. [18/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

James Walker, *Theorie der amphoteren Elektrolyte.* (Z. f. physik. Ch. **49**. 82—94. 26/7. — C. **1904**. I. 978.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Kufferath und **W. Merckens**, *Neue Strahlen in Harzen?* Es wird über Vers. berichtet, aus welchen folgt, daſs im Gegensatz zu Angaben von E. VAN AUBEL (vergl. C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 961; C. **1904**. I. 1512) von Kolophonium, Kopalharz, Mastix etc. keine photographische, d. h. Strahlenwirkung, ausgeht. Werden die genannten Harze in dünnwandige, weite Glasröhren eingeschmolzen und unter Zwischenschaltung von Cu-Blechstreifen 2 Tage in lichtdicht verschlossenen Schachteln mit stark lichtempfindlichen Platten zusammengehalten, so kann auch bei längster Entw. nicht die geringste Bildspur beobachtet werden, während ein gleichzeitig angestellter analoger Vers. mit HAËNscher Leuchtfarbe sehr deutliche Bilder liefert. Wenn Platten, die nach VAN AUBEL mit freiaufge-

legtem Kolophonium behandelt worden sind, verschwommene Umrisse der Metallstreifen aufweisen, so beruht dies nicht auf Strahlenerscheinungen, sondern auf direkt chemischer reduzierender Wirkung der in den Harzen enthaltenen äth. Öle oder begleitender Stoffe. Eine mit Wachholderbeeröl betupfte u. nach 5—7 Min. gewaschene frische Platte zeigt nach der Entw. an den betupften Stellen deutliche Schwärzung; ebenso vermag natürlich alkoh. Phenollsg. reduzierend zu wirken. Die Einwirkung von Kolophonium durch schwarzes Papier hindurch beruht auf der grofsen Porosität desselben. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1095—97. 29/7. Beuel-Bonn. Wissensch. Lab. von Dr. MARQUART.) MITTASCH.

Julien Meyer, *Abgabe einer wägbaren Emission durch gewisse Teile des menschlichen Körpers.* Von BLONDLOT ist nachgewiesen worden (s. S. 391), dafs gewisse Körper, wie Geldstücke, beständig eine wägbare Materie aussenden, deren Existenz durch die Zunahme der Lumineszenz eines hiervon getroffenen CaS-Schirmes bewiesen wird. Vf. hat gefunden, dafs eine gleiche Emanation auch von Körperteilen, wie Auge u. Finger, ausgeht. Diese verbreitet sich in gekrümmten Linien und durchdringt trocknes Papier, Holz bis 10 cm Dicke, Zn bis 1 cm, wird aber durch Blei von 1 mm Dicke, feuchtes Papier und Glas aufgehalten. Man kann sie in einem Glasrohre fortleiten oder in einer Flasche sammeln u. aufbewahren. Das magnetische Feld wirkt ablenkend auf die neuen Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 320—22. [25/7.*].) MITTASCH.

E. Bichat, *Einwirkung der n-Strahlen auf phosphoreszierende Sulfide.* Vf. teilt eine Anzahl Beobachtungen mit, aus denen hervorgeht, dafs es von bestimmten, oft zufällig erscheinenden Bedingungen abhängt, ob der Phosphoreszenzschirm beim Auftreffen von BLONDLOT-Strahlen eine Verstärkung oder Abschwächung der Leuchtintensität zeigt. Aufser der Versuchsanordnung kommt hierbei auch der Beobachter selbst in Betracht; so kann es geschehen, dafs das wahrgenommene Maximum sich in ein Minimum verwandelt, wenn derselbe mit der Hand einen Pol einer Batterie erfafst, dessen anderer Pol geerdet ist. Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es nötig, unter ganz konstanten Bedingungen zu arbeiten. Eine theoretische Erklärung der zahlreichen wirksamen Einflüsse ist zur Zeit noch unmöglich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 254—56. [25/7.*].) MITTASCH.

Jean Becquerel, *Natur der n- und n_1-Strahlen.* Wie Vf. gefunden (s. S. 392), verlieren n- u. n_1-Strahlen (mit Ausnahme der Strahlen von der NERNST-Lampe) die Eigenschaft, bestehende Phosphoreszenz zu beeinflussen, wenn sie ein starkes magnetisches Feld senkrecht zu den Kraftlinien durchdringen. Dieser Einfluſs führt zu der Vorstellung einer Analogie zwischen den BLONDLOT-Strahlen u. den Strahlen radioaktiver Substanzen. Durch eingehende Unters. hat Vf. gefunden, dafs ein Bündel BLONDLOT-Strahlen unter Einw. eines magnetischen Feldes in drei Teile zerfällt: 1. ein Bündel nicht abgelenkter Strahlen, die nicht auf den Schirm wirken, 2. abgelenkte Strahlen von der Beschaffenheit der β- oder Kathodenstrahlen, 3. abgelenkte Strahlen, die sich dem Sinne der Ablenkung nach wie α-Strahlen verhalten. Bei Vertauschung des CaS-Schirmes durch einen ZnS-Schirm ändert sich die Lage der maximalen Einw., was auf eine selektive Absorption der n-Strahlen durch die phosphoreszierenden Stoffe hinweist. Während die γ-Strahlen radioaktiver Stoffe nicht brechbar sind, zeigen die in den n-Strahlen enthaltenen γ-Strahlen in einem Al-Prisma Brechbarkeit, wobei sie, wahrscheinlich infolge einer Aufeinanderfolge sekundärer Wirkungen, die α- und β-Strahlen mit sich reifsen. Je nachdem die Einw. der β- oder die der α-Strahlen vorwiegt, beobachtet man n- oder n_1-Strahlen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 264—67. [25/7.*].) MITTASCH.

Jean Becquerel, *Refraktion der n- und n_1-Strahlen.* Es werden Beobachtungen über die Brechbarkeit der einzelnen Strahlengattungen der BLONDLOT-Strahlen (s. vorst. Ref.) und ihre Beziehungen zu dem Auftreten von n- oder n_1-Strahlen mitgeteilt. Die durch das magnetische Feld nicht ablenkbaren Strahlen bilden den Teil der Strahlung, dessen Brechbarkeit schon bekannt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 267—70. [25/7.*].) MITTASCH.

Max Bodenstein, *Heterogene katalytische Reaktionen. II. Autokatalyse in heterogenen Systemen.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **46**. 725; C. **1904**. I. 781.) Die erste Hälfte der Arbeit ist fast identisch mit Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1361; C. **1904**. I. 1323. Vf. hat früher eine der Zers. des SbH_3 analoge Rk. studiert (SeH_2; Z. f. physik. Ch. **29**. 428; C. **99**. II. 468); das Maximum der Reaktionskurve liegt ziemlich an der berechneten Stelle. Vielleicht gehört die Zers. von $Na_2S_2O_3$ durch SS. in verd. Lagg. zu der gleichen Kategorie von Rkk. Der sich abscheidende S beschleunigt die Rk. Nach Daten von FOUSSEREAU (1888) ist, wie die Formel des Vfs. verlangt, die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des S in der Lsg. proportional, wie sich aus der Lage der Maxima ergibt; doch liegen die Verhältnisse bei dieser Rk. wesentlich komplizierter als bei Gasrkk. — Vf. bezweifelt die von STOCK und GUTTMANN angenommene direkte Übertragbarkeit der NERNST-BRUNNERschen Anschauungen (Z. f. physik. Ch. **47**. 52. 56; C. **1904**. I. 853. 911) auf die Gasrk., die wahrscheinlich nicht wie die Ionenrkk. unendlich schnell verläuft. Die Übertragung würde komplizierte Hilfshypothesen nötig machen. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Zers. des $Na_2S_2O_3$ ergibt sich nach FOUSSEREAU ebenfalls wie für die Zers. von PH_3, AsH_3 etwa Verdopplung der Geschwindigkeit bei einer Temperatursteigerung um 10°, wie bei den meisten „chemischen" Rkk. (Z. f. physik. Ch. **49**. 41—60. 26/7. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) W. A. ROTH-Berlin.

R. O. Herzog, *Einwirkung von Emulsin.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 416; C. **1904**. I. 1547.) Bei der Inversion des Rohrzuckers durch Invertin üben die Reaktionsprodd. eine beschleunigende, bei der Zerlegung des Salicins durch Emulsin eine verzögernde Wirkung aus. Vf. entwickelt auf Grund der für solche Fälle „positiver oder negativer Autokatalyse" von OSTWALD aufgestellten allgemeinen Formeln bestimmte Integralgleichungen, welche direkt am Experiment geprüft werden können. Diese Prüfung wird vom Vf. für das Beispiel des *Salicins* und Emulsins in Anlehnung an Messungen von HENRI u. von TAMMANN ausgeführt, mit dem Resultat, daſs eine gute Konstanz des so berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten für die Dauer eines Vers. erhalten wird. Die Fermentrkk. folgen der allgemeinen Gleichung $dx/dt = (k_1 \pm k_2 x)(a-x)$, wo k_2 auch $= 0$ sein kann. Hierbei ist noch zu beachten, daſs k_1 eine Funktion der Konzentration der umzuwandelnden Substanz u. des Enzyms ist. (Koninklijke Akad. van Wetenschappen te Amsterdam **1903**. 23/12. [28/11.*] 1903. Sep. 8 SS.) MITTASCH.

M. E. Pozzi-Escot, *Katalytische Eigenschaften einiger Diastasen. Gesetz der Einwirkung von Katalase auf Wasserstoffsuperoxyd.* Vf. gibt eine neue Vorschrift zur Darst. einer aktiven Diastaselsg. aus Bierhefe u. berichtet, daſs beim Versetzen von H_2O_2 mit dieser Lsg. sich reiner und CO_2-freier O entwickelt. Die Rk. ist anfangs sehr heftig, verlangsamt sich mehr u. mehr, und endlich wird die Diastase ganz unwirksam (vgl. Tabellen des Originals); die für die Rk. förderlichste Temperatur ist die zwischen 30 und 40°, während bei 70° die Diastase ihre Wirksamkeit eingebüſst hat. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist die gleiche für drei verschiedene Konzentrationen des H_2O_2. Diese Resultate nähern sich der Wirkungsweise der katalytischen Diastasen (Trypsin, Amylase, Emulsin etc.) auf H_2O_2 und ist die Rk.

demzufolge eine rein katalytische, aber unter B. von Zwischenprodd. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 1247—52. Juni.) BLOCH.

O. Ohmann, *Zur Selbstentzündung des gelösten Phosphors.* Um die Selbstentzündung des feinverteilten Phosphors zu demonstrieren, empfiehlt Vf., die P-Lsg. nicht, wie bisher üblich, auf eine verbrennliche Substanz (Fließpapier), sondern auf ausgeglühtes Asbestpapier zu gießen. Nach dem Verdunsten des CO_2 tritt die unvermittelte Selbstentzündung des P bald ein. Auch die Beobachtung der eigenartigen Flamme des abbrennenden, feinverteilten Phosphors wird hierbei nicht durch die starke Rauchentw. des brennenden Papiers gestört. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **16**. 352. Nov. 1903.) VOLLAND.

H. Rebenstorff, *Nachweis des Dampfdruckes von Äther.* Aus etwa 1 cm weitem Glasrohr stellt man das Füllrohr *a* (s. Fig. 29) her, das oben eine gerade, unten eine aufwärts gebogene Spitze von 2 mm Weite hat. Das Rohr wird mit zwei schmalen Schlauchabschnitten an dem Rohr des Heronballes befestigt, so daß es beim Einsetzen des Korkes noch oberhalb der Bodenschicht von W. bleibt. Man bringt nun in den unteren Teil des Füllrohres einen Tropfen Hg und füllt unter Neigen des Füllrohres Ä. ein. Nachdem man den die äußeren Rohrteile benetzenden Ä. hat abdunsten lassen, erfolgt das Ausfließen des Äthers, wenn man den Heronsball oben erfaßt und den unteren Teil schnell nach rechts u. links bewegt, so daß der Hg-Tropfen zur Rohrspitze herabgeschleudert wird. Hat die Röhre des Heronsballes eine schlanke Spitze, so erreicht der Wasserstrahl leicht beträchtliche Höhe, besonders nach kurzem Zuhalten der Ausflußspitze. Verbindet man den nicht mit H_2O versehenen Heronsball mit einem Manometer, so kann man unter Benutzung des Füllrohres in bequemer Weise die Größe des Dampfdruckes vom Ä. bestimmen. Das mit einem durchbohrten, eingeschliffenen Glasstöpsel versehene Füllrohr ist durch MEISER & MERTIG in Dresden zu beziehen. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **17**. 91—92. März. Dresden.) VOLLAND.

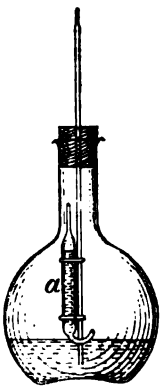


Fig. 29.

H. Rebenstorff, *Das Bleichen mit schwefliger Säure.* Um die bleichende Wirkung der SO_2 an einer Rose zu zeigen, empfiehlt Vf., letztere zuvor in Ä. oder absol. A. zu tauchen. Dadurch wird die den zarten Pflanzenteilen als Schutz dienende Wachsschicht entfernt und die Rose selbst durch geringe Mengen SO_2 fast augenblicklich gebleicht. (Z. f. physik.-chem. Unterr. **17**. 160. Mai. Dresden.) VOLLAND.

J. Thallwitz, *Ein bequemes Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber.* Vf. empfiehlt das mit Kohlepulver gemengte *Natriumsuperoxyd* zur schnellen Gewinnung eines Silberregulus aus Chlorsilber. Man mische zunächst Holzkohlenpulver mit Na_2O_2, bringe das Gemisch in einen kleinen Tontiegel, schichte das trockne Chlorsilber darüber u. menge das Ganze vorsichtig möglichst innig durcheinander. Nach kurzer Zeit tritt unter lebhafter Rk. Selbstentzündung ein, und Ag scheidet sich regulinisch aus. Das Mischungsverhältnis der zu verwendenden Substanzen ergibt sich aus der Gleichung:

$$2\,AgCl + Na_2O_2 + C_2 = 2\,CO + 2\,NaCl + 2\,Ag.$$

(Z. f. physik.-chem. Unterr. **17**. 224. Juli. Dresden.) VOLLAND.

Anorganische Chemie.

Theodore William Richards und **Willfred Newsome Stull**, *Neue Methode, Zusammendrückbarkeiten zu bestimmen. Mit Anwendungen auf Brom, Jod, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Phosphor, Wasser und Glas.* (Z. f. physik. Ch. **49**. 1—14. 26/7. — C. **1904**. I. 1638.) W. A. Roth-Berlin.

Theodore Williams Richards, *Bedeutung der Veränderungen des Atomvolumens. 4. Wirkungen von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken.* (Vgl. Z. f. physik. Ch. **40**. 169. 597; **42**. 129; C. **1902**. I. 966; II. 4; **1903**. I. 118.) Vf. hat schon früher die Theorie aufgestellt, daſs die Atome selbst kompressibel seien, und daſs diese Elastizität den festen und flüssigen Körpern die Möglichkeit der Wärmevibration gewähre. Diese Annahme wird mit besserem Versuchsmaterial (s. vorst. Ref.) gestützt und erweitert. Wenn der Affinitätsdruck das Atomvolumen vermindert, muſs die durch eine gegebene Affinität bewirkte Volumenänderung um so gröſser sein, je kompressibler das Atomvolumen ist. Das wird an Cl, Br, J, Li, Na, K gezeigt. Setzt man die Bildungswärme der Affinitätsarbeit proportional, so ist der Quotient Volumenänderung : Bildungswärme um so kleiner, je weniger kompressibel das Halogen oder das Metall ist. (Li$<$Na$<$K; J$<$Br$<$Cl.) Bei AgCl und ZnCl, scheint eine Ausnahme vorzuliegen. Vf. nimmt an, daſs hier neben der Affinität noch die Kohäsion einen Druck ausübt, der bei beiden Substanzen verschieden ist, während er bei den Alkalisalzen wenig verschieden ist. Der chemisch gebundene Teil jedes Atoms ist stärker komprimiert, also nur noch weniger kompressibel, als der nur durch den Kohäsionsdruck zusammengepreſste. Von der Gröſse der Kohäsion kann man sich an der Hand der Flüchtigkeit ein Bild machen. Die groſse Zusammenziehung bei der B. des AgCl ist somit hauptsächlich dem physikalischen, intramolekularen Druck, nicht so sehr dem chemischen, interatomistischen zuzuschreiben. Ähnlich liegt es mit den scheinbaren Ausnahmen, die die Haloide des Cd und Zn bieten. Unter sonst gleichen Versuchsbedingungen hat die flüchtigere Substanz (d. h. diejenige mit geringerer Kohäsion) das gröſsere Molekularvolumen. Polymerisation und Kristallisation können die Gesetzmäſsigkeit verdecken, wie am W. und an den beiden Sn-Modifikationen gezeigt wird. Sauerstoff ist wahrscheinlich weniger kompressibel als Wasserstoff. Da die Kohäsionsanziehungen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bei der Polymerisation zum Teil, beim Festwerden ganz aufgehoben werden, kann man die bei beiden Phänomenen auftretenden Volumenvermehrungen erklären. Die Ausdehnung bei der Umwandlung (Abkühlung) des Sn erklärt sich durch die geringere Kohäsion der grauen Modifikation. Aus dem Vergleich von organischen Isomeren (z. B. $C_7H_{14}O_2$) wird gezeigt, daſs auch hier die höher siedende Substanz die weniger kompressible und dichtere ist. Um vergleichbare Werte für die D.D. zu erhalten, muſs man sich von der sehr verschieden groſsen Kohäsionskompression unabhängig machen, d. h. den Kp. als Vergleichstemperatur wählen: die Substanz mit gröſserer Kohäsion muſs auf die höhere Temperatur gebracht werden. Die sich ändernden Intensitäten des Binnendruckes können vielleicht die Änderungen anderer physikalischer Eigenschaften, wie Zähigkeit und Hämmerbarkeit, erklären. (Z. f. physik. Ch. **49**. 15—40. 26/7. [Jan.] Cambridge. Mass.) W. A. Roth-Berlin.

Max Bodenstein, *Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie.* Die Hauptaufgabe der chemischen Kinetik der Zukunft ist, die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge in absolutem Maſs zu messen und die Geschwindigkeit mit anderen

Gröfsen in Beziehung zu setzen. Als Mafs der „treibenden Kraft“ der Rk. ist die freie Energie oder eine ihr proportionale Intensitätsgröfse einzusetzen; für den „chemischen Widerstand“ der Rk. ist es unendlich schwer, ein Mafs zu finden, das dann eine absolute Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten erlauben würde. Meist verlaufen die komplizierteren Rkk. in Stufen, als Rkk. niederer Ordnung, als sich aus der Gleichung der Rk. ableitet; und die freie Energie der Teilrkk. ist nicht zu messen; ferner verschleiern Katalysatoren sehr häufig den Vorgang. — Die theoretisch einfachsten Verhältnisse liegen bei der B. der *Halogenwasserstoffe* aus den Elementen vor. Bei ihnen laufen Geschwindigkeit der Rk. und freie Energie in deutlich erkennbarer Weise parallel. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten und Dissociationskonstanten ist noch nicht für alle vier in Frage kommenden Verbb. geglückt. Die Messung der Bildungsgeschwindigkeit von HBr hat **Reichenbach** (Dissert. 1903, Leipzig) versucht. Bei 250° ist die Rk. praktisch nicht umkehrbar. Für konstantes Verhältnis Br : H erhielt er gute Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die aber mit steigenden Br-Mengen sanken, bei weiterer Reinigung des Br kleiner und etwas konstanter wurden. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur war die gewöhnliche. Bei Erhitzung von HBr auf ca. 700° und ganz plötzlicher Abkühlung konnte eine Dissociation qualitativ nachgewiesen werden (0,3—0,9 %). Das Problem wird von neuem bearbeitet. (Z. f. physik. Ch. **49**. 61—69. 26/7. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

Max Bodenstein und **Arthur Geiger**, *Dissociation von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff*. Da man den Dissociationsgrad von HBr u. noch mehr HCl nicht direkt (s. vorst. Ref.) oder nach der Dampfdichtemethode messen kann, leiten die Vff. ihn für HCl aus Daten von Dolezalek (Z. f. physik. Ch. **26**. 321; C. **98**. II. 327; Elektromotorische Kräfte von Chlorwasserstoffketten und Dampfdrucke konz. HCl-Lsgg.) ab und arbeiten analog mit HBr. Bei 30°, Dolezaleks Versuchstemperatur, berechnet sich die Konstante aus der Gleichung:

$$-\log K = \frac{\pi}{0{,}0300} - \log \frac{p^2_{H_2}}{p^2_{HCl}} \text{ zu } 42 \times 10^{-34}.$$

Bei Zimmertemperatur sind $6{,}6 \times 10^{-15}$ % HCl zerfallen. — Die Vff. gehen folgendermafsen vor: Eine gewogene Menge trockenen Knallgases sättigt sich bei 30° in einem Schlangenrohr mit dem Dampf von HBr, bezw. HBr + Br, der in NaOH aufgefangen, gewogen und analysiert wird. Eine 6-n. HBr zeigt keinen mefsbaren HBr-Partialdruck, während eine entsprechende HCl-Lsg. einen 0,5 mm hohen HCl-Partialdruck besitzt. Die Differenz rührt wahrscheinlich von der gröfseren Dissociation der HBr her. Das Verhältnis $\frac{p_{Br_2}}{Br}$ steigt auffallenderweise mit steigender HBr-Konzentration. Die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte von H_2/HBr/Br geschah ebenfalls nach Dolezalek. K ist für 30° 38×10^{-30}. 6×10^{-8} % HBr sind zerfallen. Die Konstanten werden auf andere Temperaturen umgerechnet mittels der Wärmetönung der beiden Rkk., deren Änderung mit der Temperatur aus den spezifischen Wärmen der betreffenden Gase abgeleitet wird:

	T absolut	K	% dissociiert
HCl	1000°	1×10^{-10}	0,002
	2000°	15×10^{-6}	0,8
HBr	1000°	89×10^{-8}	0,18
	2000°	10×10^{-4}	6,0

Die Dissociationsgrade widersprechen den Befunden von V. Meyer und Reichenbach nicht.

Für HJ gilt bei 600° absolut $K = 1{,}36 \times 10^{-4}$, 18,9% dissociiert. log K für HBr ist fast das Mittel der für HCl und HJ geltenden Werte. (Z. f. physik. Ch. **49**. 70—81. 26/7. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

L. Francesconi und **G. Bresciani**, *Eine neue praktische Methode zur Darstellung von Nitrosylchlorid.* (Gaz. chim. ital. **34**. II. 13—19. — C. **1903**. II. 651.) Roth-Breslau.

F. Caubet, *Verflüssigung von Gasgemischen. Gruppe: Kohlendioxyd, Stickoxydul.* Vf. konstruiert nach eigenen Verss. und nach Daten von Amagat und Kuenen eine Reihe von Diagrammen u. Druck-Konzentration-Temperatur-Kurven, die ausführlich, aber in nicht kurz wiederzugebender Weise diskutiert werden (cf. Z. f. physik. Ch. **40**. 257; C. **1902**. I. 1036). Sieben CO_2-N_2O-Gemische werden eingehend studiert, die D.D. der gesättigten Dämpfe und Fll. berechnet. Die Dichtekurven sind Parabeln, wie für die Komponenten allein. Die Dampfdichten der Gemenge haben genau dieselben Werte, wie die der Komponenten; dagegen sind die D.D. der gesättigten Fll. bei allen 7 Gemischen merklich kleiner, als die der Bestandteile. Wie bei den Komponenten kreuzen sich die Parabeln, welche die Dichteänderungen der Gemenge darstellen, in den Teilen, die den Fll. entsprechen. Die Zahlenwerte (Volumina, Temperatur, Druck, Zus.) werden zum Schluſs in aller Ausführlichkeit gegeben. (Z. f. physik. Ch. **49**. 101—16. 26/7.) W. A. Roth-Berlin.

H. Moissan u. **A. Rigaut**, *Über die Verwendung von Calcium zur Darstellung von Argon.* (Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 433—40. August. — C. **1904**. I. 11.) Düsterb.

Sir William Crookes, *Wirkung von Radiumemanation auf Diamanten.* Ein heller Diamant wird in einer Vakuumröhre unter dem Einfluſs von Kathodenstrahlen an der Oberfläche infolge R. von Graphit dunkelgefärbt. Dieser Graphit ist so beständig, als ob er bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens entstanden wäre. Zur Unters., ob auch die β-Strahlen des Ra den gleichen Einfluſs ausüben können, wurde von zwei ganz gleichen Diamanten gelblicher Farbe der eine 6 Wochen lang in die Nähe einer Quarzröhre mit 15 mg $RaBr_2$ gebracht; eine Einw. war nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Hierauf wurde der Diamant in das $RaBr_2$ selbst eingebettet und nach 78 Tagen tatsächlich eine Dunkelfärbung beobachtet. Durch zehntägiges Erhitzen in einem Gemisch von konz. HNO_3 u. $KClO_3$ wurde die dunkle Oberflächenschicht beseitigt; die ganze M. des Diamanten besaſs aber jetzt statt der gelblichen eine schwach blaugrüne Färbung, die auch vom Ra hervorgerufen worden war (Reduktion von Ferriverbb. zu Ferro?). Noch nach 25 Tagen wirkte der so behandelte Diamant auf eine photographische Platte ein. (Proc. Royal Soc. London **74**. 47—49. 19/7. [16/6.*].) Mittasch.

James Dewar, *Gasabsorption durch Holzkohle bei niederer Temperatur.* Bei der — im Original durch Abbildung veranschaulichten — Versuchsanordnung befand sich 0,5—1 g Holzkohle in einem kleinen Glascylinder, der durch ein enges Rohr mit einer Gasbürette in Verbindung stand und in ein Kalorimeter mit verflüssigter Luft tauchte. Vom Kalorimeter führt ein Rohr zu einem zweiten Gasmeſsrohr; die bei der Absorption entwickelte Wärme wird durch die Menge verdampfter Luft gemessen. Vor dem Versuch wurde der Behälter mit Holzkohle unter starker Erhitzung vollständig evakuiert. Die folgende Tabelle gibt die ermittelten Werte für 1 ccm Holzkohle; das Gasvolumen ist gemessen bei 0° und Atmosphärendruck:

Gas	Bei 0° absorbiert	Bei —185° absorbiert	Wärmeentwickelung
H_2	4 ccm	135 ccm	9,3 g-Kal.
N_2	15 „	155 „	25,5 „
O_2	18 „	230 „	34 „
Ar	12 „	175 „	25 „
He	2 „	15 „	2 „
Knallgas	12 „	150 „	17 „
CO	21 „	190 „	27,5 „
CO + O_2 . . .	30 „	195 „	34,5 „

Hieraus geht hervor, dafs bei tiefer Temperatur die Absorption sehr beträchtlich ist. Die entwickelte Wärme übertrifft bei H_2, O_2, N_2 die Verflüssigungswärme. Eine Ausnahmestellung nimmt He ein. — Ferner wurden 50 g Holzkohle bei —185° mit trockener Luft gesättigt. Die Absorption findet mit grofser Geschwindigkeit statt; in 10 Minuten ist sie praktisch vollständig. Bei Erwärmung auf 15° findet lebhafte Gasentw. statt; das Gas enthielt 56% O_2. Bei fraktionierter Abgabe des Gasgemisches wurden Fraktionen mit sehr verschiedenem O_2-Gehalt gewonnen (18,6; 30,6; 53,0; 72,0; 79,0; 84,0). (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 261—64. [25/7.*].)
MITTASCH.

E. Paternò und **A. Mazzucchelli**, *Kolloidale Eigenschaften des Fluorcalciums.* (Gaz. chim. ital. **34**. I. 389—409. 24/6. — C. **1904**. I. 428. 496.) W. A. ROTH-Berlin.

Albert Colson, *Konstitution der gelösten Salze.* Um die komplizierten, durch $BaCl_2$ aus $ZnSO_4$-Lsgg. gefällten Salze u. anderes zu erklären (cf. S. 288), genügt nicht die gewöhnliche Vorstellung von der Konstitution der gelösten Salze. Der saure Charakter der Salze, wie $ZnSO_4$, $CuSO_4$, würde durch Formeln, wie $H{\cdot}SO_4{\cdot}Zn{\cdot}OH$, wiedergegeben werden, doch mufs man, um allen Erscheinungen Rechnung zu tragen, die Formel verdoppeln: $HSO_4—Zn—O—Zn—SO_4H$. Sättigt man eine H_2SO_4-Lsg., deren Gefrierpunkt —1,00° ist, mit ZnO, so steigt der Gefrierpunkt auf —0,50°, was mit obigem im Einklang steht. — Der saure Charakter des $ZnSO_4$ hindert die vollständige Fällung des Zinks als Hydroxyd, verursacht die B. von komplexen Salzen und das Mitreifsen von Fällungsmitteln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 199—201. [18/7.*].) W. A. ROTH-Berlin.

Edward W. Morley, *Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen.* (Z. f. physik. Ch. **49**. 95—100. 26/7. — C. **1904**. II. 89.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Euler, *Komplexbildung. II. Pyridinkomplexe.* Mit Hilfe von Potentialdifferenzen und Löslichkeitsbestimmungen werden die Zerfallskonstanten der Pyridinkomplexsalze von Ag, Zn, Cd u. Ni bestimmt. Die Komplexionen haben sämtlich die Formel $MePy_2$. Die Komplexe sind durchweg weniger beständig, als die Komplexe mit NH_3. Das molekulare Leitvermögen der freien Silberpyridinbase in einer 2×10^{-3}-n. Lsg. ist 132, also recht hoch. Das Silberpyridinnitrat bildet aufserordentlich leicht stark übersättigte Lsgg. Das komplexe Metallaminsalz ist hier schwerer löslich, als das einfache Salz. Ein Radikal $\overset{+}{R}Ag$ (R = NH_3, Pyridin oder dgl.) scheint sich gar nicht oder nur in verschwindender Menge zu bilden. Der Komplex $\overset{+}{A}g(NH_3)_2$ ist erheblich stärker als $\overset{+}{A}gPy_2$ und $\overset{+}{A}gNH_3Py$.

Zerfallskonstanten.

Metall	Pyridinkomplex	NH_3-Komplex
Ag	$AgPy_2$ 4×10^{-5}	$Ag(NH_3)_2$ 5×10^{-8}
Ni	$NiPy_2$ $2{,}5 \times 10^{-1}$	$Ni(NH_3)_4$ $1{,}1 \times 10^{-5}$
Cd	$CdPy_2$ $1{,}4 \times 10^{-1}$	$Cd(NH_3)_4$ $3{,}2 \times 10^{-4}$
Zn	$ZnPy_2$ $2{,}8 \times 10^{-1}$	$Zn(NH_3)_4$ $1{,}6 \times 10^{-3}$

(Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2768—73. 23/6. Stockholm. Högskola.) W. A. Roth-Berlin.

A. Granger u. **A. de Schulten**, *Über einige kristallinische Kupferjodate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1444; C. **1903**. II. 234.) Versetzt man eine Lsg. von 20 g kristallisiertem Kupfersulfat in 2 l W. auf dem Wasserbade mit 2 Tropfen H_2SO_4 (D. 1,2) und tropfenweise mit 3 l einer 5‰ig. Kaliumjodatlsg., so scheiden sich allmählich dunkelgrüne, orthorhombische Kristalle der Zus. $2CuO \cdot J_2O_5 \cdot H_2O$ oder $Cu(JO_3)OH$ ab, D^{15}. 4,878, beständig bis 290°, zers. sich oberhalb dieser Temperatur, l. in h. verd. H_2SO_4; a : b : c = 0,7124 : 1 : 1,7073. Verwendet man eine Lsg. von 30 g Kupfernitrat in 100 ccm W. und versetzt dieselbe, am besten bei 90°, mit 50 ccm HNO_3 (D. 1,33) und tropfenweise mit 2 l einer 10‰ig. Kaliumjodatlsg., so setzen sich langsam hellblaue, durchscheinende, trikline Kristalle der Zus. $CuO \cdot J_2O_5 \cdot H_2O$ oder $Cu(JO_3)_2 + H_2O$ ab, D^{15}. 4,876, verhalten sich beim Erhitzen u. gegen verd. H_2SO_4 wie die Kristalle des ersteren Salzes; a : b : c = 1,2898 : 1 : 1,5188, $\alpha = 91{,}6°$, $\beta = 82{,}38°$, $\gamma = 95{,}0°$. Destilliert man eine konz. Lsg. des Salzes $Cu(JO_3)_2 \cdot H_2O$ in HNO_3, D. 1,33, so kristallisieren zunächst hellgrüne, monokline Tafeln des wasserfreien Jodats, $Cu(JO_3)_2$, aus (später erscheinen Kristalle des wasserhaltigen Salzes), D^{15}. 5,241, zers. sich beim Erhitzen, ziehen an der Luft nur sehr langsam W. an; a : b : c = 0,878 80 : 1 : 1,05196.

Das Salz $2CuO \cdot J_2O_5 \cdot H_2O$ bildet sich bei der Einw. von KJO_3 auf eine verd. h. Kupfersalzlsg. nur dann, wenn die Fl. nur sehr schwach sauer ist, andernfalls entsteht das Salz $CuO \cdot J_2O_5 \cdot H_2O$. Setzt man 1 ccm H_2SO_4 (D. 1,2) an Stelle der 2 Tropfen zu, so bildet sich ein Gemisch der beiden Salze. Läfst man auf die Kupfersalzlsg. 3 l der 10‰ig. KJO_3-Lsg. in Ggw. von 2 ccm H_2SO_4 einwirken, so erhält man ein Gemisch der beiden wasserhaltigen Salze, welches nur geringe Mengen des basischen Salzes enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 201—3. [18/7.*].)

Düsterbehn.

A. Debierne, *Radioaktives Blei, Radiotellur und Polonium.* Vf. hat eine grofse Menge Rückstände von der Gewinnung von Ra aus Pechblende auf das Radioblei von Hofmann und Strauss verarbeitet und hierbei gefunden, dafs die nämliche radioaktive Substanz nach einander die Eigenschaften des Radiobleies, des Poloniums u. des Radiotellurs zeigt. Hieraus wird gefolgert, dafs man nicht zwischen diesen drei Substanzen unterscheiden kann, sondern dafs in der Pechblende nur eine radioaktive Substanz existiert, die durch H_2S in saurer Lsg. gefällt wird; dieselbe wird zweckmäfsig nach Curie als *Polonium* bezeichnet. Ein radioaktiver Stoff kann nicht durch chemische Rkk. charakterisiert werden, da man bei analytischer Trennung Fraktionen erhält, die darum verschiedene Eigenschaften besitzen, weil der nämliche Stoff an verschiedene andere Bestandteile gebunden ist. Ausschlaggebend ist die Identität der von Polonium, Radiotellur u. Radioblei ausgesandten Strahlung. — Zum Schlufs wird darauf hingewiesen, dafs die Konstanz der Aktivität von äufseren, noch unbekannten Bedingungen abhängt; in einem Falle war dieselbe (bei Radioblei) noch nach Jahren vorhanden, während sie in

anderen Fällen rasch verschwand. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 281—83. [25/7.*].) MITTASCH.

Organische Chemie.

A. Bau, *Über die Entstehung der im Fuselöl vorhandenen höheren Fettsäuren und Alkohole.* Vf. stellt neben die bestehenden Theorien über die B. der Amylalkohole die Hypothese, daſs die Kohlenstoffkette der weit verbreiteten *Caprinsäure* (C_{10}) oder *Palmitin-* (C_{16}), *Stearin-* (C_{18}) und *Ölsäure* (C_{18}) durch Enzyme gespalten wird, so daſs Verbb. mit 5 C-Atomen entstehen, welche in statu nascendi zu *Amylalkohol* reduziert werden. *Propyl-*, *Butyl-*, *Hexyl-* u. *Heptylalkohol* entstehen gleichfalls durch Reduktion der betreffenden Fettsäuren. (Zeitschr. f. Spiritusindustrie **27**. 317—18. 4/8.) BLOCH.

A. Astruc u. E. Baud, *Thermochemie und Acidimetrie der Monomethylarsinsäure.* Das Mononatriumsalz wird durch Eindunsten einer wss. Lsg. von äquimolekularen Mengen freier S. und Dinatriumsalz bei gewöhnlicher Temperatur erhalten; es kristallisiert mit 3 Mol. Kristallwasser, die es bei 130° wieder verliert. Die wss. Lsg. wird durch A. nicht gefällt. Lösungswärme der wasserfreien Monomethylarsinsäure (1 Mol. in 6 l W.) = −2,86 Kal., des wasserfreien Mononatriumsalzes = +8,60 Kal., des wasserfreien Dinatriumsalzes = +19,89 Kal. Hieraus folgt: $CH_3 \cdot AsO(OH)_2$ (fest) + Na (fest) = H (Gas) + $CH_3 \cdot AsO(OH)(ONa)$ (fest) = +46,37 Kal.; $CH_3 \cdot AsO(OH)(ONa)$ (fest) + Na (fest) = H (Gas) + $CH_3 \cdot AsO(ONa)_2$ (fest) = +43,04 Kal. (Der Ersatz der zweiten Säurefunktion der Orthophosphorsäure durch Na entwickelt bekanntlich 49,20 Kal.) — Die Lösungswärme des wasserhaltigen Dinatriumsalzes beträgt −4,47 Kal., diejenige des wasserfreien Salzes +19,89 Kal. Hieraus folgt die Hydratationswärme: $CH_3 \cdot AsO(ONa)_2$ (fest) + $6H_2O$ (fl.) = $CH_3 \cdot AsO(ONa)_2 \cdot 6H_2O$ (fest) = +24,36 Kal.

Die Monomethylarsinsäure reagiert gegenüber Helianthin, Phenolphtaleïn, Rosolsäure, Lakmustinktur u. Poirrierblau sauer. Diese saure Rk. tritt gegenüber Helianthin wenig hervor, deutlicher ist sie in Ggw. von Phenolphtaleïn, doch ist der Farbenumschlag für eine Titration nicht scharf genug. In Ggw. von Rosolsäure und Lakmustinktur ist die Monomethylarsinsäure dagegen deutlich einbasisch, in Ggw. von Poirrierblau zweibasisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 212—15. [18/7.*].) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault u. A. Wahl, *Darstellung der Nitroessigester.* Nach vielen vergeblichen Verss., über die Vff. kurz berichten, gelang es ihnen, eine leicht u. rasch ausführbare Methode zur Darst. der Nitroessigester aufzufinden, welche in der Einw. von absoluter (réel) HNO_3 auf die korrespondierenden Acetessigester in Ggw. von Essigsäureanhydrid besteht. Die Ausbeute an Nitroessigester ist sehr von der Einhaltung der folgenden Arbeitsweise abhängig. In ein 35° h. Gemisch von 50 g Acetessigester und 25 g Essigsäureanhydrid, welches durch einen Luftstrom in Bewegung erhalten wird, läſst man ein k. Gemisch von 27 g absol. HNO_3 und 27 g Essigsäureanhydrid eintropfen, wobei man die Temperatur möglichst zwischen 33 und 34° erhält. Nach beendigtem Zusatz der HNO_3 gieſst man die Reaktionsfl. sofort in W., äthert aus und entzieht der äth. Lsg. den gebildeten Nitroessigester durch K_2CO_3- oder Sodalsg., wobei im Ä. *Bisanhydronitroessigester*, $(CNO \cdot COOC_2H_5)_2$, gel. bleibt. Man säuert die alkal. Lsg. an, nimmt mit Ä. auf und fraktioniert im Vakuum. Durch nochmaliges Lösen in Sodalsg. und Fällen mit S. wird der *Nitroessigsäureäthylester*, Kp_{12}. 95—98°, farblos. Ausbeute: 22 g Nitroessigester und 20

bis 25 g Bisanhydronitroessigester. Als Nebenprodd. entstehen Essigsäure, Dinitroessigester u. α,β-Diketobuttersäureester, welch' letzterer die gelbe Farbe des rohen Nitroessigesters verursacht. — *Nitroessigsäuremethylester*, $C_3H_5O_4N$, durch Einw. einer Lsg. von 18 g absol. HNO_3 in 14 g Essigsäureanhydrid auf eine Lsg. von 30 g Acetessigsäuremethylester in 14 g Essigsäureanhydrid, farblose Fl., Kp_{16}. 94 bis 95°, D^{4}_{0}. 1,320, wl. in W., aber nicht mischbar mit diesem, wie WIELANDT (LIEBIGs Ann. **328**. 248; C. **1903**. II. 1000) angibt; Ausbeute 40%. $C_3H_4O_4N \cdot NH_4$, weifse Blättchen aus Holzgeist, l. in W. — *Nitroessigsäureisobutylester*, $C_6H_{11}O_4N$, durch Einw. einer Lsg. von 25 g absol. HNO_3 in 20 g Essigsäureanhydrid auf eine Lsg. von 50 g Acetessigsäureisobutylester in 20 g Essigsäureanhydrid, farblose Fl., Kp_8. 102°; Ausbeute 45—50%. $C_6H_{10}O_4N \cdot K$, weifse Blättchen aus wenig h. W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 847—54. 20/7. Lab. f. organ. Chem. d. Sorbonne.)
DÜSTERBEHN.

E. Jungfleisch, *Die d- u. l-Milchsäure verhalten sich bei den Reaktionen nicht gleich.* Bei seinen Verss., aus den Chininsalzen der d- u. l-Milchsäure (S. 586) die entsprechenden aktiven SS. durch Alkalien abzuscheiden, machte Vf. die Beobachtung, dafs sich die d- u. l-Milchsäure hier durchaus ungleich verhalten. Beide SS. verwandeln sich in die r-Modifikation, jedoch erfolgt diese Umwandlung bei der l-Milchsäure mit aufserordentlicher Leichtigkeit, selbst unter Bedingungen, wo die d-S. nahezu unverändert bleibt. Da solche Umwandlungen früher unbemerkt geblieben sind, hat Vf. in Gemeinschaft mit GODCHOT die Unters. der aktiven Milchsäuren wieder aufgenommen. Über die ersten Resultate dieser Unters. werden die beiden Forscher demnächst berichten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 203—6. [18/7.*].)
DÜSTERBEHN.

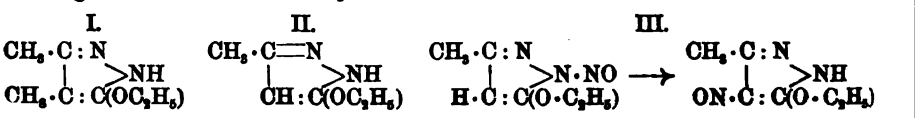
G. H. Coops, *β-Isoäpfelsäure.* Bei Einw. von Natriummalonsäureester auf Äthyltrioxymethylenchlorid, $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ (Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**. 267. 430; C. **1901**. II. 1258; **1902**. I. 408), entsteht zunächst ein öliger *Ester* von der Zus. $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$; beim Kochen mit KOH verwandelt sich dieser in *β-Isoäpfelsäure*, $CH_2OH \cdot CH(CO_2H)_2$, sirupöse M., die etwas oberhalb 113° unter CO_2-Abspaltung in Akrylsäure, $CH_2 : CH \cdot CO_2H$, übergeht. Das Ca-Salz der β-Isoäpfelsäure ist ein weifser, amorpher, in A. und sd. W. unl., in k. W. etwas l. Nd.; das Cu-Salz, $CuC_4H_4O_6$, ist eine blaue, amorphe, aus wss. Lsg. durch A. fällbare M. (Chemisch Weekblad **1**. 535—41. 4/6. Wageningen. Reichslandbauschule.)
HENLE.

Ludwig Wolff, *Über Azine von β-Ketonsäureestern.* (Zum Teil mitbearbeitet von **H. Kopitzsch**.) In Fortsetzung einer früheren Arbeit über Diazoanhydride (LIEBIGs Ann. **325**. 129; C. **1903**. I. 642) berichtet Vf. über eine gelbe Verb. $C_{12}H_{18}O_6N_4$ (F. 194°), die er bei einem Vers., die im nicht gereinigten Diazoanhydrid enthaltenen Verunreinigungen mittels Hydrazin abzuscheiden, einmal isolieren konnte. Diese von ihm als das Azin des Isonitrosoacetessigesters aufgefafste Verb. ist von BETTI (Gaz. chim. ital. **32**. II. 146; **34**. I. 179; C. **1902**. II. 1304; **1904**. I. 1331) bereits dargestellt und irrtümlicherweise als *„Bisdiasoacetessigester"* beschrieben worden. Vf. hat gefunden, dafs auch Acetessigester und Methylacetessigester mittels Hydrazin in ihre Azine übergeführt werden können und dafs das Azin des Acetessigesters leicht mittels HNO_2 in das oben erwähnte Azin des Isonitrosoacetessigesters verwandelt wird. Dadurch wird die BETTIsche Anschauung hinfällig, und die von ihm kürzlich (vgl. Gaz. chim. ital. **34**. I. 201; C. **1904**. I. 1485) als *„Bisdiasoaceton"* und *„Asodiasobisacetessigester"* beschriebenen Verbb. sind vielmehr als das Azin des Isonitrosoacetons und als das *gemischte Azin des Acetessigesters und Isonitrosoacetessigesters* anzusehen. (Formeln vgl. Original.)

Die Azine lassen sich leicht in die entsprechenden Pyrazolone und Acetessigester spalten und können als Zwischenprodd. bei der Pyrazolonbildung betrachtet werden. So führt Hydrazin schon in der Kälte das Azin des Acetessigesters quantitativ in Methylpyrazolon über. Durch Spaltung mit verd. Mineralsäure entsteht neben Methylpyrazolon und Acetessigester noch Methyläthoxypyrazol, das auch bei Einw. von Hydrazinsulfat auf Acetessigester gebildet wird. Auf derselben Spaltungsrk. beruhen jedenfalls auch 2 Umsetzungen, die das Azin des Acetessigesters beim Erhitzen auf 170° und durch kalte NaOH erleidet; im ersteren Fall entstand nach der Gleichung: $C_{12}H_{20}O_4N_2 = C_6H_8O_2N_2 + 2C_2H_5OH$ eine bei 246° schm., schwach saure *Verbindung*, im letzteren Fall eine bei 131° schm. *Säure* entsprechend der Gleichung: $C_{12}H_{20}O_4N_2 + H_2O = C_8H_{10}O_3N_2 + 2C_2H_5OH$. Über diese Verbb. sollen weitere Mitteilungen folgen.

Vermischt man eine Lsg. von 30 g Acetessigester in 300 g H_2O mit einer k. Lsg. von 16,5 g Hydrazinsulfat und 13,5 g entwässerter Soda in 100 g W., so scheidet sich das *Azin des Acetessigesters*, $C_2H_5OOC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, als allmählich kristallinisch erstarrendes Öl aus; farblose Nadeln (aus w., verd. A.), F. 47—48°; sll. in Ä., Chlf. und Bzl., weniger leicht in k. A., wl. in W.; gibt keine $FeCl_3$-Rk. Molekulare Mengen des Azins und Hydrazin bilden in k., alkoh. Lsg. *3-Methylpyrazolon* (F. 217°). Durch Mineralsäuren (HCl) wird das Azin leicht in Acetessigester, 3-Methylpyrazolon und 3-Methyl-5-äthoxypyrazol gespalten. HNO_2 führt es in das Azin des Isonitrosoacetessigesters über (F. 194°). — In analoger Weise wurde aus Methylacetessigester und Hydrazin das *Azin des Methylacetessigesters* erhalten, das aber nicht völlig rein dargestellt werden konnte. Durch k., verd. HCl wird es in Methylacetessigester, *3,4-Dimethylpyrazolon* (F. 268°) und das unten erwähnte 3,4-Dimethyl-5-äthoxypyrazol (F. 93°) gespalten.

Versetzt man die k. Lsg. von 10 g Isonitrosoacetessigester in 100 g W. mit 4,5 g Hydrazinsulfat und 2 g calcinierter Soda in 200 g W., so scheidet sich das von Betti (s. o.) als Bisdiazoacetessigester bezeichnete *Azin des Isonitrosoacetessigesters*, $C_2H_5OOC \cdot C(:NOH) \cdot C(CH_3) : N \cdot N : C(CH_3) \cdot C(:NOH) \cdot COOC_2H_5$, aus, dem etwas 4-Isonitroso-3-methylpyrazolon beigemengt ist. Das Azin bildet gelbe Täfelchen (aus sd. A.), F. 194° unter Gasentw.; wl. in den gebräuchlichen Solvenzien, l. in Sodalsg. oder NaOH mit gelber Farbe. Diese Verb., die auch beim Versetzen einer konzentrierten, alkoh. Lsg. des Azins des Acetessigesters mit (2 Mol.) $NaNO_2$-Lsg., Essigsäure und HCl entsteht, wird besonders rasch beim Erwärmen seiner alkoh. Lsg. mit HCl zers. unter Bildung des bereits von Betti (l. c.) dargestellten *4-Isonitroso-3-methylpyrazolons*, $C_4H_5O_2N_3$; gelbe Nadeln (aus sd. W.), F. 232°, die beim Abkühlen ihrer bei 20° gesättigten, wss. Lsg. auf 0° mit 1 Mol. H_2O kristallisieren. — *3,4-Dimethyl-5-äthoxypyrazol* (I.) entsteht bei ½-stdg. Erhitzen einer Lsg. von 20 g Hydrazinsulfat in 300 g H_2O mit 20 g Methylacetessigester neben 3,4-Dimethylpyrazolon. Es kristallisiert in farblosen Nadeln (aus w., verd. A.), F. 93°; ist ll. in Ä., A. und HCl, weniger leicht in W., unl. in NaOH. Seine salzsaure Lsg. scheidet auf Zusatz von äquimolekularer Menge $NaNO_2$ die *Nitrosoverbindung* $C_7H_{11}O_3N_3$ aus; hellgelbe Kristallmasse (aus Ä.) von nicht angenehmem Geruch, F. 34°; ll. in Ä., A., Chlf., unl. in NaOH. Kalte, verd. HCl spaltet die Verb. leicht in Dimethyläthoxypyrazol und HNO_2. — *3,4-Dimethylpyrazolon*, $C_5H_8ON_2$, bildet farblose Prismen (aus sd. W.), F. 268° (nach v. Rothenburg, J. f. pr. Chem. [2] 52. 40, F. 249°); wl. in Ä. und W., etwas leichter in A., ll. in HCl und überschüssiger Soda. Tiefrote $FeCl_3$-Rk.



Vf. hat ferner durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen gleicher Teile Acetessigester und Hydrazinsulfat (in der 15-fachen Menge H_2O gel.) auf Zusatz von NaOH und Extraktion der alkal. Lsg. mittels Ä. neben dem schon von CURTIUS dargestellten 3-Methylpyrazolon (F. 217°) das *3-Methyl-5-äthoxypyrazol* (II.) erhalten; weiße, glänzende Nadeln (aus h., verd. A.), F. 66—67°; sll. in A., Chlf. und HCl; zll. in Ä. und W., unl. in NaOH. Die Verb. ist gegen NaOH und h. verd. SS. sehr widerstandsfähig, wird durch H_2SO_4 bei 140—150° zu 3-Methylpyrazolon verseift und gibt in salzsaurer Lsg. mit $AuCl_3$ eine ölige Fällung, mit $HgCl_2$ einen in Nadeln kristallisierenden Nd. Versetzt man die Lsg. der Verb. in n. HCl (1 Mol.) mit $NaNO_2$ (1 Mol.), so fällt das entsprechende *Nitrosamin* (III.); hellgelbe, sehr leicht zersetzliche Kristalle, F. 40°; ll. in Ä., Bzl. und k. A. mit hellgelber Farbe, wl. in W.; ähnelt in seiner Eigenschaft sehr dem beständigen Nitrosamin des Dimethyläthoxypyrazols (s. o.). Dieses Nitrosamin lagert sich in wss. oder alkoh. Lsg. leicht in das isomere Nitrosoprod. um (s. III.), das in 2 kristallinischen Modifikationen auftritt: 1. Die blaugrüne Verb. vom F. ca. 100° (unter Gasentw.) ist l. in A. und Ä. mit grünblauer, in Na_2CO_3 mit roter Farbe und verwandelt sich spontan in die andere Form. 2. Diese stabile, sogenannte violette Form bildet grauviolette Nädelchen (aus h. Bzl.), F. 126—127° unter langsamer Gasentw.; ll. in A. u. Chlf., weniger leicht in Ä. und W.; die Lsgg. sind grün. Na_2CO_3 löst die Verb. mit roter Farbe, die auf Zusatz von HCl in Grün und dann in Gelb umschlägt. Kalte, selbst sehr verd. HCl oder H_2SO_4 verseifen die Verb. zu Isonitrosomethylpyrazolon (F. 232°). Vf. vermutet, daß die grüne Form mono-, die andere dimolekular sei. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2827—36. 23/7. [14/7.] Jena.) VOLLAND.

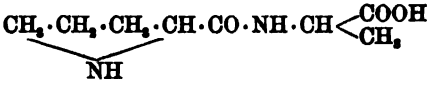
Emil Fischer u. **Umetaro Suzuki**, *Synthese von Polypeptiden III. Derivate der α-Pyrrolidincarbonsäure.* Im Anschluß an die Beobachtung von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 1160; C. **1900**. I. 1156), der die α,δ-Dibromvaleriansäure durch NH_3 in α-Pyrrolidincarbonsäure umwandelte, haben Vff. aus dem Chlorid der α,δ-Dibromvaleriansäure — mit einer alkal. Alaninlsg. zusammengebracht — das α,δ-Dibromvalerylalanin erhalten, das bei Einw. von wss. NH_3 sich in das Dipeptid (I.) verwandelt. Die Struktur dieser Verb. ließ sich durch die hydrolytische Spaltung in Alanin u. α-Pyrrolidincarbonsäure leicht beweisen. Für *α-Pyrrolidincarbonsäure* schlagen die Vff. das abgekürzte Worte „*Prolin*" vor und geben dem oben erwähnten Dipeptid den Namen „*Prolylalanin*". Infolge des zur Synthese benutzten racemischen Alanins sind sämtliche Prodd. optisch inaktiv. Was die B. der Stereoisomeren betrifft, so gelten auch hier die in der letzten Abhandlung (vgl. S. 424) mitgeteilten Beobachtungen.

50 g α,δ-Dibrompropylmalonester wurden mit 250 g bei 0° gesättigter HBr am Rückflußkühler ca. 1 Stde. zum Kochen erhitzt, bis eine Probe des Öles sich in verd. Alkali klar löste, hierauf wurde die Mischung mit H_2O verd., mit Ä. extrahiert und der nach dem Verdampfen des Ä. restierende ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die zwischen 165—175° (13—15 mm) übergehende *α,δ-Dibromvaleriansäure* bildet ein fast farbloses Öl (Kp_{13-15}. 171—174°) und ist bereits von WILLSTÄTTER und ETTLINGER (LIEBIGs Ann. **326**. 99; C. **1903**. I. 842) (ohne Angaben über die Darst.) erhalten worden. Trägt man in 40 g der fraktionierten S. ca. 35 g P_2O_5 und fraktioniert die Fl., so läßt sich *α,δ-Dibromvalerylchlorid*, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COCl$, gewinnen; farbloses, stechend riechendes Öl, Kp_{12-15}. 122—127°. — Gibt man zu 5 g synthetischem Alanin — in 100 ccm n. NaOH gelöst — abwechselnd und allmählich 16 g α,δ-Dibromvalerylchlorid u. 75 ccm n. NaOH, entfernt die geringe Menge eines Öles durch Ausäthern, versetzt die alkal. Lsg. mit 125 ccm n. HCl und extrahiert mit Ä., so bleibt beim Verdampfen des Ä. ein Öl zurück, das, mit etwas W. auf dem Wasserbade digeriert, beim Abkühlen kristalli-

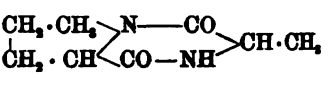
nisch erstarrt. Dieses *α,δ-Dibromvalerylalanin*, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, bildet seidenglänzende Nadeln (aus sd. W.), F. 113—116° (korr.); ll. in A., Ä. und Bzl., zwl. in k. W., swl. in PAe. Es ist möglich, daſs hier ein Gemisch von zwei Isomeren vorliegt, welches durch Kristallisation aber nicht zu trennen war.

Werden 5 g Dibromvalerylalanin mit 25 ccm 25%ig. NH_3 im geschlossenen Rohre ½ Stde. auf 100° erhitzt u. die klare Lsg. auf dem Wasserbade verdampft, so scheidet sich auf Zusatz von A. das *Prolylalanin* (I.) aus; farblose, seidenglänzende Kristallmasse aus schmalen, sehr dünnen Blättchen (aus sd. 80%ig. A.), F. unscharf zwischen 225—230° (korr.) unter starkem Aufschäumen u. Umwandlung in

I.



II.



das unten erwähnte Anhydrid. Es reagiert schwach sauer und ist fast geschmacklos, ist sll. in W., swl. in absol. A., fast unl. in Ä., Bzl., Chlf. u. PAe.; sowohl seine neutrale, wie mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. gibt mit Phosphorwolframsäure einen farblosen Nd. — Cu-Salz, kristallinisch, sll. in W. Durch längeres Erhitzen mit rauchender HCl wird das Prolylalanin wie alle Polypeptide völlig in seine Komponenten gespalten (Alanin und Prolin). Prolinkupfer, $(C_5H_8O_2N)_2Cu + 2H_2O$. Aus der alkoh. Mutterlauge, die noch reichliche Mengen von Dipeptid enthielt, konnten die Vff. aufserdem eine Verb. isolieren, von der nicht festgestellt ist, ob sie ein unreines Prolylalanin oder ein Stereoisomeres ist; warzenartige Kristallaggregate. Es schmilzt 20—25° niedriger wie das Prolylalanin u. ist in W. u. verd. A. leichter l. — Erhitzt man Prolylalanin auf 225°, so geht es unter Aufschäumen u. Abgabe von H_2O in *Prolylalaninanhydrid* (II.) über; farblose Prismen (aus h. Bzl. + h. Lg.), F. 126—129° (korr.); sll. in Ä., fast unl. in Lg. Die wss. Lsg. reagiert neutral, schmeckt bitter und nimmt zum Unterschied von Dipeptid beim kurzen Kochen mit gefälltem Kupferoxyd keine Färbung an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2842 bis 2848. 23/7. [22/7.] Berlin. I. Chem. Lab. d. Univ.) VOLLAND.

L. Maquenne u. W. Goodwin, *Untersuchungen über die Zellose.* Zur Darst. der Zellose modifizierten die Vff. das SKRAUPsche Verf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 1115; C. **1901**. I. 1197) wie folgt. Man übergiefst 15 g Filtrierpapier in Streifen von 15—20 mm Breite und 30—40 mm Länge mit einem auf 12—15° abgekühlten Gemisch von 60 ccm Essigsäureanhydrid und 8 ccm konz. H_2SO_4, rührt, bis die M. flüssig geworden ist, erhitzt sie dann rasch auf 105° und gieſst sie in 1 l k. W. 10 g des ausgefällten Oktoacetins, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$, feine Nadeln aus A., F. 228 bis 229°, behandelt man bei 35—40° mit einer Lsg. von 12 g KOH in 40 ccm 90%ig. A., gieſst die Fl. von der zähen Kaliumverb. der Zellose ab, wäscht letztere mit A., löst sie in etwas w. W., neutralisiert die Lsg. mit Überchlorsäure, dampft die abfiltrierte Zelloselsg. ein und bringt sie durch Zusatz von Methylalkohol zur Kristallisation. Ausbeute etwa 3 g. $[\alpha]_D$ in 8%ig. wss. Lsg. = +34°, nach der ersten Viertelstunde +24°. — Aufser dem *Oktoacetin* vom F. 228—229° existiert ein zweites vom F. 196°; letzteres entsteht bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat auf die Zellose und geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. H_2SO_4 augenblicklich in das bei 228—229° schm. Isomere über. Bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN wurden nur amorphe Prodd. erhalten. — *Hexaphenylurethan*, $C_{12}H_{20}O_{10}(CONC_6H_5)_6$, durch Erhitzen von Zellose mit einem geringen Überschufs von Carbanil in trockenem Pyridin, weifses, amorphes Pulver, F. gegen 280° (Block), swl. in A., unl. in Wasser; die Zellose scheint hierbei in ein Anhydrid,

$C_{12}H_{20}O_{10}$, mit nur noch 6 OH-Gruppen überzugehen. — Mit Hydroxylamin vereinigt sich die Zellose zu einem zähflüssigen Oxim, durch h. HNO_3 (D. 1,2) wird sie in Zuckersäure verwandelt. — Brom oxydiert die Zellose in Ggw. von W. zu *Zellobionsäure*, $C_{12}H_{22}O_{12}$, nicht kristallisierbarer Sirup, l. in W. in jedem Verhältnis, unl. in A. und Eg., reduziert FEHLINGsche Lsg. erst nach der Hydrolyse, wobei sie in Glucose und Gluconsäure gespalten wird. Die Zellobionsäure wird durch Bleiessig nicht gefällt; ihre Salze (NH_4-, K-, Ca-, Ba-, Cd- u. Strychninsalz) sind amorph, in W. sll. und werden aus ihren konz. wss. Lsgg. durch A. sirupös gefällt. — Durch Na-Amalgam wird die Zellose nicht merklich angegriffen.

Die Zellose zeigt also das gleiche Verhalten, wie übrigen reduzierenden Hexobiosen. Die B. einer einbasischen S. durch die Einw. von Brom vervollständigt den Beweis der Ggw. einer Aldehydgruppe im Molekül. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 854—59. 20/7.) DÜSTERBEHN.

John S. Ford, *Lintners lösliche Stärke und die Bestimmung der „diastatischen Kraft"*. Die beschleunigende Wirkung von Asparagin (MOHR, Wchschr. f. Brauerei **1902**. 313; EFFRONT „Les Enzymes"), SS. (BROWN u. MILLAR, Proceedings Chem. Soc. **15**. 11; J. Chem. Soc. London **75**. 308; C. **99**. I. 674 u. 1108) und gewissen Salzen auf die diastatische Wirkung ist nicht diesen SS. etc. selbst, sondern ihrem Neutralisationsvermögen gegenüber alkal. Verunreinigungen zuzuschreiben. Ganz geringe Spuren von letzteren beeinträchtigen die diastatische Wirkung erheblich, diese erreicht ihr normales Maximum in neutralen oder wenigstens solchen Lsgg., in welchen die freien H- u. OH-Ionen auf ein Minimum gebracht sind; daher ist bei 53—55°, wo eine wss. Asparaginlsg. auf die alkal. Verunreinigungen vollständiger neutralisierend wirkt, die Steigerung der Maltosebildung markant, während die Einw. bei 17—18° nur geringe Differenzen erkennen läfst und bei alkalifreien Stärken Asparagin überhaupt keine Steigerung verursacht. — Die Reaktion von Stärkelsgg. hängt vom Indikator ab; sie kann zugleich neutral gegen Rosolsäure, sauer gegen Phenolphtalein u. alkal. gegen Methylorange sein; eine Angabe, eine Stärke ist neutral u. dgl., mufs auch bezeichnen, in welchem Sinne dies gemeint ist.

Experimenteller Teil. *Maltose*, aus Arrowroot durch Diastasehydrolyse dargestellt, gibt nur durch Trocknen an der Luft bei 90° ein bestimmtes Hydrat; $[\alpha]_D$ abs. = 139,0°, bestimmt nach BROWN, MORRIS u. MILLAR (Chem. News **75**. 42; J. Chem. Soc. London **71**. 72; C. **97**. I. 366 u. 584); Kupferreduktionsvermögen von Maltose s. Tabellen des Originals. — Vf. beschreibt dann Verss. zur Darst. reiner löslicher Stärke, welche zum gröfsten Teil negativ ausfielen. Die verschiedene Eignung der einzelnen rohen Stärken ist bedingt durch die Verschiedenheit ihrer Absetzungsgeschwindigkeiten und die Möglichkeit schleunigen Auswaschens. Grofskörnige *Kartoffel-* und *Arrowrootstärke* setzen sich rasch ab, *Maisstärke* langsamer, *Weizen-*, *Gersten-* u. *Reisstärke* noch langsamer. Aus Maisstärke erhielt Vf. ziemlich reine Prodd., Arrowrootstärke ist der gewöhnlich angewendeten Kartoffelstärke gleich empfehlenswert. Jede Stärke sollte zuerst mit W., dann mit $^1/_2$%ig. Sodalsg., wieder mit W. gewaschen und zuletzt mit HCl vom spez. Gewicht 1,037 2—3 Tage bei 40° C. digeriert werden, bis ein Teil nach dem Wegwaschen der freien S. in kochendem W. ll. ist und keine Zeichen von gelatinierten Körnern gibt. — Alle mit S. in der Hitze dargestellten löslichen Stärken enthalten *Amylodextrin* und diesem, nicht einem Maltose- oder Glucosegehalt verdanken sie ihr Kupferreduktionsvermögen, wie Vf. mit Arrowrootstärke nachweist. Bei Einw. der S. in der Kälte entstehen Stärken mit geringem Amylodextringehalt, aber auch für die gewöhnlichen Manipulationen zu ungenügender Löslichkeit. Für praktische Zwecke ist aber, wie Vf. beweist, ein gröfserer Amylodextringehalt ohne Einfluss. — Entgegen EFFRONTs u. LINGs Ansicht, zeigt Vf. in tabellarischen Übersichten

an Kupferreduktionsvermögen, Reaktion u. Aschengehalt, daſs Lsgg. von löslicher Stärke aus irgend einer Quelle, wenn sie gleich rein sind, bei Einw. gleicher Diastasemengen dieselbe Menge Maltose geben; dieser Satz gilt weder für Stärke im festen (natürlichen) Zustand, noch für solche aus Malzkörnern, noch für die Einw. der Diastase unter Braubedingungen in der Maischtonne.

Lösliche Stärke gewöhnlicher Darst. enthält *Phosphate* und Spuren *organischer P-Verbb.*, welche durch Behandlung mit verd. SS. oder Alkalien oder durch Waschen mit W. nicht entfernt werden können; wenn das Waschwasser neutral ist, ist die Stärke doch noch sauer; die B. der S. in der Stärke ist veranlaſst vielleicht durch bakterielle Gärung, vielleicht durch Hydrolyse der erwähnten Phosphate. Mit $CaCO_3$-haltigem W. (tap water) oder gewöhnlichem W. werden die Präparate manchmal nicht nur neutralisiert, sondern sogar alkalisch u. geben dann zu irrtümlichen Bestst. Anlaſs; man muſs in diesem Fall mit destilliertem W. nachwaschen, bis ein Teil der in kochendem W. gelösten Stärke mit Rosolsäure keine oder höchstens schwach saure Reaktion gibt. Die nach dem Waschen noch sauer reagierenden Stärken enthalten vermutlich Phosphate, MH_2PO_4, die gegen Rosolsäure alkal. reagierenden M_2HPO_4, welch' letztere gespalten werden in $M_2 + HPO_4''$; $HPO_4 + H_2O = H_2PO_4' + OH'$. Durch überschüssige Hydroxylionen ist die Rk. alkalisch und der diastatischen Wirkung hinderlich.

Stärken, welche alkalisch gegen Rosolsäure und zugleich sauer gegen Phenolphtaleïn sind, geben keine normale Maltoseproduktion; alkalische Phosphate hindern, saure begünstigen die diastatische Wirkung. Zur Vorprüfung von Stärkepräparaten ist Rosolsäure ein brauchbarer Indikator. — Im Text und in Tabellen beschreibt Vf. die Einw. zahlreicher Substanzen auf Darst. und Spaltung der löslichen Stärke; von den Substanzen seien hervorgehoben Cu-Verbb., *HCl*, *Alkalien*, H_2O_2, *Phosphate*, besonders die im Malzextrakt enthaltenen K- und Ca-Phosphate, Borsäure, Borax, $HgCl_2$, *KCN*, welches Amylase langsam zerstört und entgegen der Ansicht von Reynolds Green nicht als Schutzmittel von Diastaselsgg. verwendet werden kann, A., Glycerin, *Asparagin* etc. Das Resultat ist das zu Beginn der Arbeit mitgeteilte. Für die Best. der diastatischen Kraft macht Vf. auf folgende Punkte aufmerksam: 1. Zeit und Temperatur der Malzextraktion (5—6 Stdn. bei $^1/_2$stünd. Schütteln, bei beständigem Schütteln oder Zusammenreiben 1—2 Stdn.). 2. Reinheit des destillierten zur Extraktion des Malzes und zur Lsg. der Stärke benutzten W. 3. Löslichkeit der Glasapp. (Anwendung bestimmten, Alkali nicht abgebenden Glases). 4. Alkalität des Filtrierpapieres. 5. Abwesenheit von sauren und anderen Dämpfen im Laboratorium. 6. Konzentration der Stärkelsg. 7. Reinheit der Stärke; es empfiehlt sich, eine Stärke anzuwenden, welche noch eine kleine Menge saurer, schützender Phosphate enthält. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 414—22. 477. 30/4. [23/2.].) Bloch.

Felice Garelli und **Pietro Falciola**, *Kryoskopische Untersuchungen über Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten.* (Gaz. chim. ital. **34**. II. 1—12. — C. **1904**. I. 872.) Roth-Breslau.

Ernst Schmidt, *Isokreatinin.* Nach gemeinsam mit **G. Korndörfer** ausgeführten Verss. ist das Isokreatinin von Thesen identisch mit Kreatinin (vgl. auch Poulsson, S. 30). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 361—62. 28/7. Marburg.) Krüger.

Berthelot, *Versuche über die langsame Oxydation des Cyans und der Cyanide durch freien Sauerstoff.* Vf. hat die Einw. von freiem O auf KCN, HCN u. Cyan in Ggw. von W. u. A., sowie auf A. allein untersucht u. zu diesem Zweck die Rk. sowohl an jedem einzelnen Körper als auch an Gemischen derselben, in Ggw. oder

Abwesenheit von Hg, unter Zuhilfenahme des Sonnenlichts oder im Dunkeln studiert. Die Resultate waren folgende. In allen Fällen tritt eine langsame Absorption von O ein, welche im allgemeinen durch die Wirkung des Lichtes beschleunigt wird und für gewöhnlich eine Oxydation des Hg und eine indirekte Cyanierung desselben bewirkt. Diese Oxydation verhindert übrigens die früher beobachtete, bei Abwesenheit von O vor sich gehende Polymerisation des Cyans nicht. Die Absorption von O ist eine besonders auffallende beim gel. KCN ohne Ggw. von Hg, während HCN allein nur wenig oxydiert wird. Bei reinem Cyan ist die O-Absorption in Ggw. von W. eine beträchtliche, begleitet indessen von einer Polymerisation. Hierdurch unterscheidet sich das Cyan von den halogenen Chlor, Brom u. Jod, welche durch gewöhnlichen O nicht direkt oxydierbar sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 169—77. [18/7.*].) DÜSTERBEHN.

S. Isaac, *Die Purinbasen der Heringslake.* Aus 100 l Heringslake des Handels hat Vf. nach Ausfällung des Eiweißes mit HNO_3 durch Silberfällung nach bekannten Methoden folgende Verbb. isoliert: *Guanin* (20 g), *Adenin* (3,5 g Pikrat), *Hyporanthin* (5 g), event. Spuren *Xanthin*. Diese Purinbasen entstehen beim Reifen der Pöckelheringe durch Autolyse, und zwar weist der hohe Guaningehalt auf eine B. aus den Nukleïnsubstanzen der Fischhoden (Salmonukleïnsäure) hin, da die Selbstverdauung des eigentlichen Muskelfleisches nur Spuren Guanin ergibt. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 500—6. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) NEUBERG.

P. Lemoult, *Über das Orthophosphorsäureanilid und seine Homologen; über die Nichtexistenz der Verbindung* $C_6H_5NH \cdot P(NC_6H_5)_2$. (Vgl. C. **1904**. I. 1203.) Die durch längere Einw. von PCl_5 auf die Amine entstehenden Chlortetranilidoderivate $ClP(NHR)_4$ verlieren bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge leicht je 1 Mol. HCl und Amin. Es war zu erwarten, daß diese Rk. zu Verbb. von der Formel $RNH \cdot P(NR)_2$, z. B. zum *Triphenylaminodiiminophosphor*, $C_6H_5NH \cdot P(NC_6H_5)_2$, führen würde, welch' letztere bereits von GILPIN (Amer. Chem. J. **27**. 444; C. **1902**. II. 355) durch Einw. von PCl_5 auf Anilin in Ggw. von Bzl. und Zers. der Reaktionsm. mit W. erhalten worden ist. Ein genaues Studium der beiden Rkk. ergab aber, daß der vermeintliche Triphenylaminodiiminophosphor nichts anderes als *Orthophosphorsäureanilid*, $PO(NHC_6H_5)_3$, ist. — *Orthophosphorsäure-a.-m-xylidid*, $PO[NHC_6H_3(CH_3)_2]_3$, durch Einw. von $POCl_3$ auf asymm. m-Xylidin, lange Nadeln, F. 225°. — Beim Erhitzen über ihren F. spalten die Orthophosphorsäureanilide 1 Mol. Amin ab unter B. von in A. swl. Verbb., welche ohne Zweifel die Formel $RN : P(NHR) : O$ besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 206—8. [18/7.*].) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Alkalische Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. II. 229.) Nachzutragen ist folgendes. Auffällig ist die Abwesenheit von Azo- u. Azoxybenzoesäure unter den Reduktionsprodd. des o-Nitrobenzylalkohols. Dies steht im Widerspruch zu den Angaben von JAFFÉ (Ztschr. f. physiol. Ch. **2**. 55; C. **78**. 681), der beim Erhitzen von o-Nitrobenzylalkohol mit wss. Kalilauge Nitrotoluol und Azoxybenzoesäure erhalten haben will. Eine Wiederholung dieser Verss. ergab nun, daß das angebliche Nitrotoluol ein Gemisch von Amino- u. Nitrobenzaldehyd war, u. daß die Azoxybenzoesäure, wenn sie überhaupt gebildet wird, in solch geringer Menge entsteht, daß sie nicht charakterisiert werden konnte. Dagegen ließ sich Anthranilsäure u. eine gewisse Menge der gelben Verb. $C_{14}H_8O_2N_2$ isolieren. — Die Reduktion eines Gemisches von Nitrobenzol und o-Nitrobenzylalkohol verlief noch komplizierter; als Hauptprodd. der Rk. wurden Azobenzol u. Phenylindazol festgestellt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 876—82. 20/7. Paris. Lab. f. angew. Chem.) DÜSTERBEHN.

Efisio Mameli, *Über den Methylpiperonyläther*. Die früher (vgl. S. 214) beschriebene, auch von BÉHAL erhaltene Verb., F. 111°, ist nach ihrem Verhalten als der *Methylpiperonyläther*, $[CH_2O_2C_6H_3(CH_3)CH]_2O$, anzusehen. Derselbe entsteht aus der konz. äth. Lsg. des Methylpiperonylalkohols, ohne weitere Reinigung desselben und infolge der Ggw. von anorganischen Salzen. Rektanguläre, glänzende, lange Prismen, unl. in Hydraten, Carbonaten und Alkalibisulfiten; entfärbt nicht Chlf.-Bromlsg.; gibt mit H_2SO_4 eine lebhafte Rotfärbung, in der Wärme tritt mit H_2SO_4 Zers. ein; mit konz. HNO_3 liefert der Äther verschiedene Nitroprodd., von denen zwei, F. 100 und 192°, sich isolieren liefsen; in der Wärme zerfällt er in W. und *Piperonyläthylen*. Dieser KW-stoff entsteht direkt aus dem Methylpiperonylalkohol bei Ggw. auch nur geringer Mengen von $FeCl_3$, $SnCl_2$ u. H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur, bezw. bei Ggw. anderer Schwermetallsalze, mit Ausnahme von Magnesium, bei 100°. Dagegen tritt bei Ggw. von Alkali- oder Erdalkalisalzen besonders in äth. Lsg. die Ätherifizierung des Methylpiperonylalkohols zum Methylpiperonyläther ein. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 717—23. 19/6. [4/6.*] Cagliari. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

J. von Braun, *Über die Entalkylierung sekundärer Amine*. Im Anschluſs an die Verss. über trialkylierte Amidine (vergl. Vf., S. 520) und an die Unterss. von v. PECHMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 611; C. **1900**. I. 763) u. LEY u. HOLZWEISSIG (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 19; C. **1903**. I. 150) hat Vf. festgestellt, daſs die aromatischen Amidchloride bei Temperaturen, bei denen der Zusammenhang der Atome gelockert wird, unter B. von Imidchloriden, bezw. aromatischen Säurenitrilen 1 oder 2 Mol. Chloralkyl abspalten:

1. $R_1 \cdot C(Cl_2) \cdot NR_2 = R_1 \cdot C(Cl) : NR + ClR$;
2. $R_1 \cdot C(Cl_2) \cdot NR_2 = R_1 \cdot C \vdots N + 2ClR$.

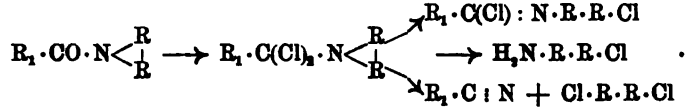
Führt man nämlich dialkylierte Amide, die als R_1 einen Benzol-, substituierten Benzol- oder Naphtalinrest enthalten, in der kürzlich beschriebenen Weise (S. 520) in Amidchloride über und erhitzt dieselben, oder einfacher, läſst man PCl_5 bei höherer Temperatur auf die Amide (im molekularen Verhältnis) einwirken, so tritt bei kurzem Erhitzen auf eine nicht allzu hohe Temperatur 1 Mol., bei längerem Erhitzen und höheren Temperaturen auch das 2. Mol. Chloralkyl aus. Ist von den beiden an N gebundenen Alkylresten R der eine aromatischer Natur, so bildet sich ein doppelt aromatisches Imidchlorid; sekundäre Fettbasen können demnach bis zum NH_2, fettaromatische bis zum primären aromatischen Amin abgebaut werden. Der Verlauf der Rk. wird kurz an folgenden Beispielen erörtert.

Erhitzt man ein Gemisch von *Dimethylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ (Kp. 272 bis 273°) u. PCl_5 — gegen Feuchtigkeit der Luft geschützt — am Rückfluſskühler auf ca. 110—120°, so bildet sich im wesentlichen *Methylbenzimidchlorid*, $C_6H_5C(:N \cdot CH_3) \cdot Cl$, das bei der Dest. im Vakuum zwischen 80—105° (10 mm) übergeht. Aus dem Rückstand läſst sich *Monomethylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, isolieren; Kp_{11} 167°; sll. in verd. SS. und W. Erhitzt man obiges Gemisch mehrere Stunden lang auf höhere Temperatur (160—170°), gieſst nach dem Erkalten in Eiswasser, stumpft die S. mit Alkali ab und bläst Wasserdampf durch, so geht Benzonitril über, während *Kyaphenin* (weiſs aus Bzl., F. 234°) zurückbleibt. — *Diäthylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$, verhält sich gegen PCl_5 ganz analog der dimethylierten Verb. Läſst man die Rk. 2 Stdn. bei 120—130° verlaufen, so entsteht *Monäthylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ (weiſs aus W., F. 67°), während höhere Temperatur (175°) und längeres Erhitzen zu einem Gemenge von Kyaphenin und Benzonitril führt. — *Methylphenylbenzamid* reagiert mit PCl_5 oberhalb 120° (am besten bei 150—160°) nur unter B. des *Benzanilidimidchlorids*, $[C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot Cl]$, das durch

Dest. im Vakuum gereinigt wird (F. 161°) und bei der Verseifung Anilin liefert. — *Benzylphenylbenzamid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_7H_7)(C_6H_5)$, das glatt durch Benzoylierung des Benzylanilins nach BAUMANN-SCHOTTEN entsteht, gibt beim Erwärmen mit PCl_5 das mit Wasserdampf flüchtige Benzylchlorid und das nicht flüchtige Benzanilid.

Das bisher noch nicht beschriebene *p-Bromdimethylbenzamid*, $Br \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, läfst sich leicht durch Schütteln einer p-Brombenzoylchloridlsg. in Bzl. mit einer alkal. Dimethylaminlsg. gewinnen; glänzende Kristalle (aus Ä.), F. 72°; äufserst ll. in allen organischen Lösungsmitteln, in W. und verd. SS. schwerer l. als Dimethylbenzamid. Beim Erhitzen dieser Verb. mit PCl_5 auf 110—170° erhält man das mit Wasserdämpfen flüchtige p-Brombenzonitril und im Rückstand neben geringen Mengen von p-Brombenzoesäure ein festes, bräunliches, in Alkali unl. Prod. (wahrscheinlich das dem Kyaphenin entsprechende gebromte Prod.). — Behandelt man das vor kurzem (l. c.) beschriebene *Dimethyl-α-naphtamid*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$, mit PCl_5 bei 150—190°, so läfst sich das mit Wasserdämpfen flüchtige α-Naphtonitril isolieren; weifse Kristalle, F. 37—38°.

Die eben beschriebene Rk. vervollständigt die Reihe von Rkk., die in ihrer Gesamtheit eine vollständige Umkehrung des HOFMANNschen Aufbaues alkylierter Ammoniake darstellen (vgl. Gleichungen im Original). Vf. hat ferner festgestellt, dafs diese Chlorphosphorrkk. bei aromatischen Acidylderivaten cyklischer Basen zu einer neuen Abspaltungsmethode N-haltiger Ringe und zu einer Reihe bisher äufserst schwer zugänglicher, für weitere Synthesen verwendbarer Körper führt:



Über diese Unterss. sollen noch Mitteilungen folgen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2812—19. 29/7. [9/7.] Göttingen Chem. Inst. d. Univ.) VOLLAND.

Ch. Moureu und **M. Brachin**, *Kondensation der Acetylenketone mit den Alkoholen und Phenolen*. Behandelt man ein Acetylenketon mit der Na-Verb. eines A. in Ggw. des korrespondierenden A., so erfolgt Kondensation zum β-Oxyalkyläthylenketon. — *α-Äthoxy-ω-butyrylstyrol*, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot C_3H_7$, Kp_{10}. 155—158°, D^{20}_0. 1,013, $n_D^{20} = 1{,}543$, spaltet sich beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 in Butyrylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$, vom Kp_{10}. 152—155°, färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ infolge beginnender Verseifung rasch intensiv rot. Leichter und in besserer Ausbeute wird das α-Äthoxy-ω-butyrylstyrol erhalten, wenn der alkoholischen Lösung des Natriumäthylats etwas Phenol zugesetzt wird. Es scheint sich hier zunächst α-Phenoxy-ω-butyrylstyrol zu bilden, welches dann den C_6H_5-Rest gegen die C_2H_5-Gruppe austauscht. — *α-Äthoxy-ω-propionylstyrol*, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, farbloses Öl, Kp_{18}. 167—170°, D^{20}_0. 0,972, liefert beim Verseifen Propionylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$, Kp_{18}. 150—155°, F. der Cu-Verb. 147—148°.

Die Kondensation der Acetylenketone mit den Na-Verbb. der Phenole erfolgt in analoger Weise in Ggw. der korrespondierenden Phenole. — *α-Phenoxy-ω-butyrylstyrol*, $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_5) : CH \cdot CO \cdot C_3H_7$, weifse Prismen aus niedrig sd. PAe., F. 55°, Kp_{11}. 206—209° (korr.), ll. in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe., wird weniger leicht verseift, als die Äthoxyverb. — *α-Guajakoxy-ω-propionylstyrol*, $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_4 \cdot OCH_3) : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, weifse Prismen aus PAe., F. 76—77°, Kp_{17}. 231°, wird noch schwerer verseift, als die vorhergehende Verb., färbt sich infolgedessen in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ nur sehr langsam rot. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 208—10. [18/7.*].) DÜSTERBEHN.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 66. Abhandlung. *Über die Additionsprodukte von N_2O_3 und von NOCl an ungesättigte Verbindungen.* Durch eine kurze historische Einleitung ergänzt Vf. zunächst die in einigen neueren, den Gegenstand betreffenden Veröffentlichungen gemachten Angaben. Die weiterhin von ihm mitgeteilten Verss. wurden durch Erfahrungen veranlaſst, die in Bezug auf das Verhalten des Phellandrens gesammelt worden waren. Es schien wünschenswert, das Phellandrennitrit mit den voraussichtlich ganz analog gebauten Nitriten des Anethols, Isosafrols, Methylisoeugenols und namentlich auch der Indene zu vergleichen und besonders das Verhalten dieser Verbb. gegenüber alkoh. Alkali zu studieren. Die wahren Nitrosite müſsten mit diesem Reagens ungesättigte Oxime liefern. Anstatt ihrer entstehen aber gelb gefärbte Verbb., deren Konstitution nach TOENNIES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2983; C. **88**. 34) die eines Ketoxims I., nach ANGELI (Gaz. chim. ital. **26**. I. 11; **29**. I. 275; C. **96**. I. 918; **99**. I. 1287) die einer ungesättigten Nitroverb. II., u. endlich nach dem Vf. (LIEBIGs Ann. **313**. 350; C. **1901**. I. 180), besonders beim Phellandrennitrit, die eines Nitrosooxyds III. ist. Es hat sich nun ergeben, daſs nur die Formel von ANGELI allen Tatsachen gerecht wird; zu ihr ist auch WIELAND auf Grund seiner Verss. geführt worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2558; LIEBIGs Ann. **328**. 154; **329**. 225; C. **1903**. II. 494. 996; **1904**. I. 29). Bezüglich der daraus zu folgernden Konstitution der zugehörigen Nitrite (oder, wie WIELAND sie nennt, Pseudonitrosite) schlieſst Vf. sich der Auffassung an, daſs man diesen Verbb. Formel IV. zuschreiben darf. Die entsprechenden Nitrosochloride erhalten dann Formel V.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} R\cdot C\text{—}CO\cdot R \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; NOH \end{array} \qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} R\cdot CH : C\cdot R \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; NO_2 \end{array} \qquad \text{III.}\quad \begin{array}{l} R\cdot CH\text{—}C\cdot R \\ \quad\;\; \diagdown\;\diagup\;\; | \\ \quad\;\; O\;\; NO \end{array} \qquad \text{IV.}\quad \left[\begin{array}{l} R\cdot CH\text{—}CH\cdot R \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; NO \quad NO_2 \end{array}\right]_2$$

Zur Annahme der ANGELIschen Formel II. für die gelben Spaltungsprodd. der Nitrite haben besonders folgende Verss. geführt. Das gelbe, bei 47° schmelzende Spaltungsprod. $C_{10}H_{11}O_3N$ aus Anetholnitrit liefert bei der Reduktion eine Verb. $C_{10}H_{13}O_2N$, die indessen keine Ketobase ist, wie TOENNIES vermutete, sondern ein gesättigtes Oxim, $(CH_3O)C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:NOH)\cdot CH_3$. Dadurch ist die TOENNIESsche Formel widerlegt. Für das gelbe Spaltungsprod. aus Phellandrennitrit war die Nitrosooxydformel vom Vf. deshalb bevorzugt worden, weil bei dessen Reduktion eine O-freie Base und ein Keton entstehen, welche, die eine den Stickstoff, das andere den Sauerstoff an demselben C-Atom tragen. Da sich aber herausgestellt hat, daſs das gesättigte Oxim aus dem Spaltungsprod. sehr leicht hydrolytisch zerlegt wird unter B. des Ketons, so wird die gleichzeitige Entstehung von gesättigter Base, $R_1\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)R$, und Keton, $R_1\cdot CH_2\cdot CO\cdot R$, erklärlich. Damit fallen die Gründe, die früher für Formel III. geltend gemacht wurden, fort, und gleichzeitig auch die Bedenken gegen Formel II., die im übrigen den bekannten Tatsachen am besten Rechnung trägt.

Die Überführung der Additionsprodd. von N_2O_3 an KW-stoffe $R\cdot CH : CH\cdot R$ in ungesättigte Nitroverbb. $R\cdot CH : C(NO_2)R$, und dieser weiter in gesättigte Oxime $R\cdot CH_2\cdot C(:NOH)R$, und die zugehörigen Ketone, $R\cdot CH_2\cdot CO\cdot R$, bietet noch von einem besonderen Gesichtspunkte aus Interesse. Propenylderivate der Benzolreihe $R\cdot CH : CH\cdot CH_3$ lassen sich in guter Ausbeute in die Verb. $R\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ überführen. Nun ist aber durch die Arbeiten von WALLACH u. POND sowie von HELL schon früher der Nachweis geführt worden, daſs man dieselben Propenylverbb. durch die Dibromide hindurch leicht in die Ketone $R\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ verwandeln kann. Man hat es somit ganz in der Hand, von einer Propenylverb. ausgehend, sich ein Keton mit α- oder β-Stellung des Sauerstoffs zum Radikal R zu verschaffen.

Gleichzeitig ist damit das Verf. gegeben, nach dem man den Ketonsauerstoff einer Seitenkette von der α- in die β-Stellung verschieben kann; es geschieht dies in ganz ähnlicher Weise, wie Vf. eine solche Verschiebung des Ketonsauerstoffatoms bei cyklischen Verbb. erreicht hat (LIEBIGs Ann. **324**. 112; **329**. 368; C. **1902**. II. 1201; **1904**. I. 516).

Experimenteller Teil. I. Über Verbindungen der Anetholreihe. Mitbearbeitet von **Hans Müller**. 1. Anetholnitrit. Diese Verb. stellt man in gröfseren Mengen am besten so dar, dafs man zu einer gut abgekühlten Lsg. von 20 g Anethol in einem 1 Lg., die man über 200—300 ccm verd. H_2SO_4 geschichtet hat, konz. $NaNO_2$-Lsg. so schnell fliefsen läfst, dafs durch das Lg. beständig ein lebhafter Gasstrom hindurchgeht; das ausgeschiedene Nitrit knetet man mit W. durch, saugt ab, wäscht mit wenig A. u. zerreibt schliefslich mit Ä. Durch Lösen in h. Bzl. und Fällen mit Lg. läfst sich das Präparat noch weiter reinigen; man erhält es dann in Nadeln vom F. 121°. Trägt man Anetholnitrit in kleinen Mengen in überschüssiges Acetylchlorid ein, so findet HCl-Abspaltung statt; das mit k. W. geschüttelte, mit Na_2CO_3 neutralisierte, in Ä. aufgenommene Reaktionsprod. gibt beim Dest. im Vakuum Essigsäure ab und liefert alsdann ein bei 12 mm Druck zwischen 180 u. 190° übergehendes gelbes, bald erstarrendes Öl der Zus. $C_{10}H_{11}O_3N$, das aus Holzgeist in gelben, bei 47° schm. Nadeln kristallisiert. Acetanhydrid zers. Anetholnitrit beim Erwärmen in anderem Sinne als Acetylchlorid, jedoch erhält man die gleiche Verb. $C_{10}H_{11}O_3N$ beim Behandeln des Nitrits mit Na-Methylat oder beim Umsetzen mit alkoh. KOH. Beim Digerieren der gelben Verb. vom F. 47° mit wenig überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und etwas Na_2CO_3 in alkoh. Lsg. bei Wasserbadwärme entsteht Anisaldoxim, beim Erwärmen mit Pottasche allein in alkoh. Lsg. neben salpetriger S. Anisaldehyd. Beim Kochen mit konz. HCl bildet sich ebenfalls Anisaldehyd, im salzsauren Rückstande war Hydroxylamin nachzuweisen. Reduziert man die Verb. in essigsaurer Lsg. mit Zn-Staub bei 0°, so erhält man ein im Vakuum zwischen 160 und 170° übergehendes, fast farbloses Öl, das nach einiger Zeit erstarrt und dann bei 65—66° schm. Diese *Verbindung*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (Chlorhydrat F. 123—124°), ist ein sehr leicht spaltbares Oxim; das dabei resultierende *Keton*, $C_6H_4(OCH_3)CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, bereitet man sich am bequemsten, wenn man das bei der Reduktion des β-Nitroanethols gewonnene rohe Oxim direkt mit H_2SO_4 zerlegt; farbloses Öl von schwachem, an Anisaldehyd erinnerndem Geruche, Kp. im Vakuum 141°, D^{20}. 1,07, n_D^{20} = 1,5283; Semicarbazon, Blättchen (aus Methylalkohol), F. 175°. Durch alkal. Bromlsg. wird das Keton zu *Anisylessigsäure*, $C_6H_4(OCH_3)CH_2 \cdot CO_2H$, F. 86°, u. etwas Anissäure oxydiert; demnach kommt dem Keton $C_{10}H_{12}O_2$ die Formel $C_6H_4(OCH_3)CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ zu, u. die Umsetzungen, denen das β-Nitroanethol unterliegt, sind folgende:

1. $C_6H_4(OCH_3)CH : C(NO_2)CH_3 + H_2O + NH_2OH = C_6H_4(OCH_3)CH : NOH + CH_3(NO_2)CH_3$.
2. $C_6H_4(OCH_3)CH : C(NO_2)CH_3 + 2H_2 = C_6H_4(OCH_3)CH_2 \cdot C(:NOH)CH_3 + H_2O$.

2. Anetholnitrosochlorid. Dieses Additionsprod. erhält man leicht, wenn man Anethol in Eisessiglsg. mit Amylnitrit u. HCl zusammenbringt; zur Reinigung kristallisiert man aus Bzl. um oder fällt aus der Benzollsg. durch Lg.; F. 127—128°. Beim Erwärmen mit A. sowie mit Eg. spaltet sich das Nitrosochlorid in Anisaldehyd u. Hydroxylaminchlorhydrat, beim Erwärmen mit Na-Methylat entsteht ein *Oxim*, $C_{11}H_{15}O_3N$, hell gefärbtes Öl, Kp. im Vakuum 194°, F. 48—49° (Chlorhydrat, F. 125°), das beim Umsetzen mit verd. H_2SO_4 ein Keton, $C_{11}H_{14}O_3$, als gelblich gefärbtes Öl, Kp. im Vakuum 160° (F. des Semicarbazons 192°) liefert. Bei der Oxydation des Ketons mittels CrO_3 und verd. H_2SO_4 tritt neben etwas Anissäure Anisaldehyd und Essigsäure auf. Anetholnitrosochlorid VI. geht also beim Kochen mit

wasserhaltigen Lösungsmitteln in die Verb. VII. über, die sich im Augenblicke des Entstehens in Anisaldehyd, Acetaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat spaltet:

$$C_6H_4(OCH_3)C(=NOH)CH(Cl)CH_3 + 2H_2O = C_6H_4(OCH_3)CHO + CH_3\cdot CHO + NH_2OH\cdot HCl.$$

Wählt man zur Umsetzung Na-Methylat, so tauscht das intermediär gebildete Oxim Chlor gegen OCH_3 aus, und man erhält das Oxim VIII. und durch weitere Umsetzung aus diesem das Keton $C_6H_4(OCH_3)CO\cdot CH(OCH_3)CH_3$.

V. $[R\cdot CH(NO)\cdot CH(Cl)\cdot R]_2$ VI. $[C_6H_4(OCH_3)\cdot CH(NO)\cdot CH(Cl)\cdot CH_3]_2$ VII. $C_6H_4(OCH_3)\cdot C(=NOH)\cdot CH(Cl)\cdot CH_3$

II. Über Verbindungen der Isosafrolreihe. Mitbearbeitet von **Hans Müller**. 1. Isosafrolnitrit. *Isosafrolnitrit*, F. 128°, geht beim Erwärmen entweder mit Acetylchlorid oder bequemer mit Na-Methylat oder alkoh. KOH in *β-Nitroisosafrol*, $(CH_2O_2)C_6H_3\cdot CH : C(NO_2)CH_3$, gelbe Kristalle, F. 98°, über. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 in alkoh. Lsg. spaltet sich die Verb. unter B. von *Piperonaloxim*, F. 111°. Das bei der Reduktion des β-Nitroisosafrols entstehende Ketoxim liefert beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 das gesättigte Keton $(CH_2O_2)C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ als schwach riechende Fl., Kp. im Vakuum 156°, D^{20}. 1,203, n_D^{20} = 1,5430; Oxim, F. 86—87°, Semicarbazon, F. 163°. Na-Hypobromit oxydiert das Keton zu Piperonylsäure und einer Keto- oder Oxysäure vom F. 153°.

2. Isosafrolnitrosochlorid. *Isosafrolnitrosochlorid* liefert als Umsetzungsprod. mit Na-Methylat das *Oxim* IX. als eine im Vakuum bei 200—205° sd. u. bei

VIII. $C_6H_4(OCH_3)\cdot C(=NOH)\cdot CH(OCH_3)\cdot CH_3$ IX. $(CH_2O_2)C_6H_3\cdot C(=NOH)\cdot CH(OCH_3)\cdot CH_3$

74° schm. M.; Chlorhydrat, F. 98°. Das aus dem Oxim beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 abgeschiedene Keton $(CH_2O_2)C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OCH_3)CH_3$ geht bei der Dest. im Vakuum als ein bei 173—174° sd., gelblich gefärbtes Öl über; Semicarbazon, F. 181°.

III. Über Verbindungen der Methylisoeugenolreihe. Mitbearbeitet von **Erich Beschke**. Das *Nitrit des Methylisoeugenols* läßt sich durch Behandlung mit alkoh. Alkali in die *Nitroverb.* $C_6H_3(OCH_3)_2CH : CH(NO_2)CH_3$, goldgelbe Nadeln (aus Methylalkohol), F. 72°, überführen. Letztere liefert beim Reduzieren mittels Zink in essigsaurer Lsg. ein kristallinisch erstarrendes Oxim, das durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in das *Keton* $C_6H_3(OCH_3)_2CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, Kp_{11}. 195—200°, übergeht; Semicarbazon, F. 176°.

Das *Nitrosochlorid des Methylisoeugenols* bildet sich auch leicht und schm., in Bzl. gel. und mit Ä. gefällt, bei 110° unter Zers. (LIEBIGs Ann. **332**. 305—36. 21/5. [10/2.] Göttingen. Chem. Inst. der Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle.* 67. Abhandlung. *Über einen neuen Fall von optischer Isomerie. Zur Kenntnis des 1,3-Methylcyklohexanons.* Von einer nur ein asymm. Kohlenstoffatom enthaltenden Verb. pflegt man zu erwarten, daß sie nur in einer rechtsdrehenden, einer gleich stark linksdrehenden und einer racemisch inaktiven Modifikation auftritt. Das trifft auch für das durch hydrolytische Spaltung aus Pulegon erhältliche 1,3-Cyklomethylhexanon und sein Oxim zu; das Keton selbst ist die rechtsdrehende Modifikation $([\alpha]_D$ ungefähr $+13°$; die spez. Drehung schwankt etwas beim Lösen in indifferenten

Lösungsmitteln), das zugehörige D-l-Methylhexanonoxim (über die Bedeutung der Vorzeichen s. LIEBIGs Ann. **302**. 374; C. **98**. II. 1053) ist die linksdrehende des Oxims, $[\alpha]_D$ etwa $-43°$. Führt man nun das Oxim in die Benzoylverb. über, so wird an der Kohlenstoffasymmetrie nichts geändert, nichtsdestoweniger erhält man aus dem Oxim zwei Benzoylverbb., die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit, ihren F. und ihre Kristallform und besonders auch durch ihr Drehungsvermögen unterscheiden. Die schwerer l. und höher schm. Benzoylverb. wird als α-Modifikation von der leichter l., niedriger schm. β-Modifikation unterschieden.

Das *D-d-α-Benzoylcyklomethylhexanonoxim* bildet sich bei der Benzoylierung des Methylhexanonoxims in überwiegender Menge u. kristallisiert (aus verd. Methylalkohol) in monoklin-hemimorphen (BOECKER), pyroelektrischen Kristallen; F. 96 bis 97°. $[\alpha]_D = +19{,}97°$ in etwa 12%ig. äth. Lsg. Das *D-l-β-Benzoylcyklomethylhexanonoxim* kristallisiert dagegen (aus Lg.) in langen, bei 82—83° schm. Nadeln oder dünnen Prismen, die dem rhombischen System (BOECKER) angehören, und ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -86{,}08°$ in 12,8%ig. äth. Lsg. Beide Benzoylverbb. gehen beim Kochen mit Alkali wieder in dasselbe Linksoxim über; andererseits aber bilden sich aus jedem der regenerierten Oxime bei abermaligem Benzoylieren die beiden isomeren Benzoylverbindungen.

Um die beobachtete Erscheinung zu erklären, könnte man annehmen, daſs die α- und die β-Benzoylverb. ganz verschieden konstituierte Körper sind, oder daſs die beiden Benzoylverbb. zwar chemisch identisch sind, daſs sie aber eine andere Konstitution haben, als man ihnen bisher zuschrieb, u. nicht am Stickstoff, sondern vielleicht am Kohlenstoff benzoyliert sind. Beide Annahmen erweisen sich aber bei näherer Betrachtung als hinfällig, und es bleibt nichts anderes übrig, als das Auftreten der beiden Modifikationen (α- u. β-) auf Stereoisomerie des N-haltigen Radikals zurückzuführen; die beiden Verbb. wären dann als Syn- und Antiformen des benzoylierten Oxims im Sinne der WERNER-HANTZSCHschen Theorie zu deuten. Dabei ist bemerkenswert einmal, daſs die Isomerie nicht auch bei dem freien Oxim beobachtet werden konnte, und ferner, daſs Syn- und Antiform einer Verb. auch das optische Verhalten eines Moleküls in völlig verschiedener Weise zu beeinflussen vermögen. Man wird also künftig darauf zu achten haben, daſs analoge N-haltige Verbb., auch wenn sie nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, in mehr als drei optisch verschiedenen Modifikationen aufzutreten vermögen.

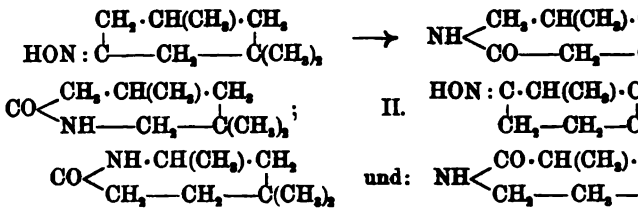
Bestätigt wird diese Auffassung dadurch, daſs auch die inaktive Modifikation des 1,3-Methylcyklohexanonoxims beim Benzoylieren in alkal. Lsg. zwei Benzoylverbb. liefert; das in überwiegender Menge entstehende, schwerer l. i-α-Benzoylcyklomethylhexanonoxim läſst sich leicht in groſsen monoklinen (BOECKER) Kristallen vom F. 105—106° erhalten, das weit leichter l. *i-β-Benzoylcyklomethylhexanonoxim* schm. gegen 70° und kristallisiert in ganz anderen Formen, läſst sich aber schwer rein gewinnen. Beim Zerlegen der α-Benzoylverb. gelangt man wiederum zu einem Oxim, das bei längerem Stehen erstarrt und bei 18—24° schmilzt.

Daſs Cyklomethylhexanonoxim in einer Syn- und einer Antiform reagieren kann, läſst sich übrigens schon aus seiner Isomerisation zu Isoximen entnehmen.

Die Verss., ähnliches wie bei den Benzoylverbb. aus Methylhexanonoxim auch bei anderen Verbb., z. B. den Oximen des 1,3-Methylpentanons und des Menthons nachzuweisen, haben bisher zu keinem genügend sicheren Ergebnis geführt. (LIEBIGs Ann. **332**. 337—51. 21/5. [18/2.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Isoxime.* Die Oxime des *Dihydroisophorons* [*Methyl-(1)-dimethyl-(3)-cyklohexanon-(5)*] l., F. 84—85° (KNÖVENAGEL gibt LIEBIGs Ann. **297**. 199 fälschlich 58° an) u. des *Methyl-(1)-dimethyl-(3)-cyklohexanons-(6)* II.,

F. 108—109°, liefern bei der Umlagerung je zwei isomere Isoxime mit heterocyklischem Siebenring:



die sich durch F. und Löslichkeit voneinander unterscheiden; die höher schm. und gleichzeitig wl. Verb. wird als α-, die andere als β-Modifikation bezeichnet.

Isomerisiert man je 5 g Dihydroisophoronoxim durch vorsichtiges Erwärmen bis zum Eintreten der Rk. mit 10 ccm H_2SO_4 und 5 ccm H_2O, so läfst sich das rohe Reaktionsprod. durch Kristallisation aus W. mit etwas Methylalkohol in das *α-Isoxim*, F. 111—112°, und das *β-Isoxim*, F. 82—84°, zerlegen.

Das bei 108—109° schm. Oxim des Methyl-(1)-dimethyl-(3)-cyklohexanons-(6) liefert bei der Umlagerung mittels konz. H_2SO_4 nicht nur das bei 115—116° schm. Isoxim, wie früher angegeben wurde (LIEBIGS Ann. **324**. 107; C. **1902**. II. 1201), sondern gleichzeitig auch ein leichter l. *β-Isoxim* vom F. 106—108°.

Die Isoxime aus beiden isomeren Ketonen sind einander sehr ähnlich, aber nicht identisch, denn Gemische der Verbb. zeigen starke Schmelzpunktsdepression. (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1904**. 15—17. 11/6. [23/1.*] Göttingen. Univ.-Lab.) HELLE.

J. Kondakow, *Zur Geschichte der dicyklischen Thujene.* Die Behauptung von TSCHUGAEFF (vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1481; C. **1904**. I. 1349), dafs von ihm zuerst auf die Entstehung zweier strukturisomerer dicyklischer Thujene aus den Thujylxanthogenaten hingewiesen worden sei, weist Vf. mit Entschiedenheit zurück und beansprucht auf Grund zahlreicher Literaturnachweise für sich die Priorität dieser Anschauung. (J. f. pr. Chem. [2] **69**. 560—65. 28/6. [7/5.].) VOLLAND.

Stephan Minovici, *Beiträge zur Kenntnis der Phosphorwirkung auf Terpentinöl.* Erwärmt man 10 g zerschnittenen Phosphor in einem verschlossenen Gefäfs etwa 2 Stdn. lang mit 100 g Terpentinöl auf 50°, so lösen sich 3 g des P auf. Die dekantierte Lsg. bildet, in einem verschlossenen Gefäfs aufbewahrt, innerhalb 24 Stdn. keinen Nd., dagegen entsteht eine Fällung, wenn die Fl. der Wirkung des Luftsauerstoffs ausgesetzt wird. Das Gesamtgewicht des Nd. betrug etwa 10 g. Weifse, wachs- oder paraffinähnliche M., die nach dem Auswaschen mit PAe. und Trocknen auf Ton ein weifses, nach Knoblauch, Phosphor u. Terpentin riechendes, an der Luft sich nicht entzündendes Pulver, F. 85°, ll. in A. und Chlf., unl. in Ä., Bzl., W. und SS., bildet. Verbrennt mit leuchtender Flamme unter Entw. eines Knoblauchgeruchs, wird an der Luft gelb, weich, elastisch, leimig. Verwandelt sich, wenn es längere Zeit im Trockenapp. bleibt, in ein kolophoniumähnliches Harz, schwitzt selbst bei der Aufbewahrung in einem verschlossenen Glasgefäfs eine klare, stark bewegliche Fl. aus. Die Elementaranalyse ergab 54,79% C, 8,02% H und 13,59% P, welche Werte sich der Formel eines *monoterpentinigen Phosphits*, $PO(OH)_2 \cdot C_{10}H_{15}$, nähern. Die Substanz leuchtet im MITSCHERLICHschen App. nicht u. geht mit Wasserdämpfen nicht über. (Pharm. Centr.-H. **45**. 532—34. 14/7. Bukarest. Lab. f. analyt. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

O. Wallach, *Über die Spaltung des Kampferphorons. Über 1,2-Methylpentanon.* (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1904**. 12—15. — C. **1904**. I. 1567.) HELLE.

L. Francesconi und **E. Piazza**, *Silber- und Quecksilberverbindungen einiger Oxime und Umwandlung stereoisomerer Oxime.* (Gaz. chim. ital. **34**. II. 19—31. — C. **1903**. II. 878.) ROTH-Breslau.

Giuseppe Oddo, *Zur Geschichte der Konstitutionsfrage des Kampfers.* (Gaz. chim. ital. **34**. II. 31—35. — C. **1904**. I. 884.) ROTH-Breslau.

Giuseppe Oddo, *Metallorganische Synthesen in der Kampfergruppe.* (Gaz. chim. ital. **34**. II. 46—50. — C. **1904**. I. 1442.) ROTH-Breslau.

Walther Straub, *Chemismus der Wirkung belichteter Eosinlösung auf oxydable Substanzen* (vgl. Münch. med. Wchschr. **1904**. 1903). Aus einer KJ-Lsg. wird bei Ggw. von Eosin und O_2 durch Belichtung J freigemacht. Die Rk. erfolgt zwar auch bei Abwesenheit von Licht, doch nur sehr langsam, so dafs das Licht als wesentlicher Beförderer der Rk. anzusehen ist. Die Menge des in gleicher Zeit aus gleich starken KJ-Lsgg. freigemachten Jods ist proportional der Eosinmenge; ebenso ist unter sonst gleichen Bedingungen die Jodmenge proportional der Länge der Zeit. In sehr verdünnten Eosinlsgg. kann mit ein und derselben Menge Eosin bei gleicher Dauer der Belichtung um so mehr J abgespalten werden, je verdünnter die Eosinlsg. ist. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung dadurch, dafs in verdünnten Lsgg. die wirksamen Lichtstrahlen, welche die Fluoreszenzfarbe des Eosins, Grün, sind, die ganze Fl. durchsetzen, während sie in konzentrierteren Lsgg. schon an der Oberfläche absorbiert werden. So entspricht die Jodmenge, welche aus 25 ccm 1%iger KJ-Lsg. durch 1 mg Eosin während 2 Stdn. im Sonnenlichte freigemacht wird, 0,9 ccm 1‰ $Na_2S_2O_3$-Lsg., die aus 1000 ccm 1%iger KJ-Lsg. und 1 mg Eosin freigemachte J-Menge 22,1 ccm 1‰ $Na_2S_2O_3$-Lsg. In so stark verd. Lsgg. (500 ccm 1%iger KJ-Lsg. + 1 mg Eosin) ist das Maximum der Jodbildung fast schon in 1 Stde. Belichtung erreicht. Mit dem Erreichen des Maximums ist auch die Farbe des Eosins verschwunden; bei erneuter Belichtung wird kein Jod mehr freigemacht, wohl aber sofort nach Zusatz von frischer Eosinlsg. Bis zur völligen Entfärbung des Eosins sind pro Molekül Eosin 65 Mol. O_2 nötig. Die Rk. verläuft vermutlich unter B. von Eosinperoxyd. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 383—90. 28/7. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

G. Perrier, *Zur Abhandlung von C. Graebe über ein Benzoylacenaphten. Prioritätsreklamation.* Durch die Mitteilung von GRAEBE (LIEBIGs Ann. **327**. 77; C. **1903**. I. 1227) veranlafst, erinnert Vf. daran, dafs er ein Benzoylacenaphten und eine Reihe analoger Ketone bereits 1892 dargestellt und in seiner Dissertation (Paris, 1896) näher beschrieben habe. Um weitere Prioritätsreklamationen zu vermeiden, wird Vf. die von ihm in der Dissertation niedergelegten Resultate nach und nach in den Bull. Soc. Chim. Paris veröffentlichen. — Das zur Darst. der Ketone benutzte allgemeine Verf. besteht darin, zuerst die Molekularverb. des Säurechlorids mit Aluminiumchlorid, $R \cdot COCl \cdot AlCl_3$, darzustellen und diese, welche fast immer kristallisiert erhalten wird, auf die CS_2-Lsg. des betreffenden KW-stoffs einwirken zu lassen. Nach Abspaltung der theoretischen Menge HCl wird die M. nicht sofort mit W. zers., sondern die Lsg. abgekühlt und die auskristallisierende Doppelverb. des Ketons mit $AlCl_3$ erst durch W. zerlegt (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **114**. 1377; C. **92**. II. 168).

Molekularverbindung von Benzoylacenaphten und Aluminiumchlorid, $C_6H_5CO \cdot C_{12}H_9 \cdot AlCl_3$, dunkelrote Nadeln, F. 140—142°, zers. sich bei 145°, veränderlich an feuchter Luft, wenig löslich in CS_2 und CCl_4, leichter in Chlf., unlöslich in Lg. — *Benzoylacenaphten*, $C_6H_5CO \cdot C_{12}H_9$, weifse Kristalle aus Lg., F. 99°, unl. in

W., wl. in Ä., ll. in Chlf. und Bzl. — *Oxim des Benzoylacenaphtens*, $C_{12}H_9 \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$, weifse Nadeln aus sd. A., F. 175°, ll. in Ä., Bzl. und Chlf., wl. in CS_2 und CCl_4, swl. in k. A., unl. in Lg. und W. — *Pikrat*, $C_{12}H_{14}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, durch Vermischen einer sd. Lsg. von 3 g Benzoylacenaphten in 60 ccm 95%ig. A. mit einer ebensolchen von 2,66 g Pikrinsäure in 15 ccm 95%ig. A., goldgelbe Nadeln, F. 85°, ll. in Chlf., Bzl. und Ä., spaltet sich in viel A., ebenso in CS_2 und CCl_4. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 859—62. 20/7.) DÜSTERBEHN.

L. J. Simon u. **A. Conduché**, *Einwirkung von Oxalessigester auf Benzaldehyd in Gegenwart primärer Amine.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 977; C. **1904**. I. 1415.) Die B. von *α-Ketopyrrolidonderivaten* durch Kondensation von Oxalessigester mit Benzaldehyd in Ggw. von NH_3 verläuft in analoger Weise, wenn das Ammoniak durch ein primäres, aliphatisches Amin, wie Methyl-, Allyl- und Benzylamin, ersetzt wird. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Oxalessigester, Benzaldehyd und Anilin auf dem Wasserbade entsteht dagegen das Ketopyrrolidonderivat direkt, desgleichen bei der Einw. einer alkoh. oder äth. Lsg. von Benzylidenanilin in der Kälte auf Oxalessigester (vgl. SCHIFF und BERTINI, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 602; C. **97**. I. 910). Weifse Kristalle, F. 173°, l. in konz. H_2SO_4, läfst sich in verd. alkoh. Lsg. in Ggw. von Phenolphtalein titrieren, färbt sich in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ rot, bildet ein Phenylhydrazon vom F. 150°. Dargestellt wurde das K-, Ba-, Ag- und Cu-Salz, von denen das erstere wasserhaltig ist. p-Toluidin bildet das korrespondierende Ketopyrrolidonderivat vom F. 159°, wenn es in Form von Benzyliden-p-toluidin in Anwendung kommt. Anderenfalls entsteht eine Verb. vom F. 145°, welche wahrscheinlich ein Kondensationsprod. des ersteren mit einem zweiten Mol. Base vorstellt. o-Toluidin scheint ungeeignet zu sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 211—12. [18/7.*].) DÜSTERBEHN.

E. Noelting, *Über Bildung von Indazolen aus nitrierten, orthomethylierten Aminen.* Wie von WITT, NOELTING u. GRANDMOUGIN früher gezeigt worden ist, bildet sich beim Verkochen der Diazoverb. des Nitrotoluidins, $(CH_3)^1C_6H_3(NO_2)^4(NH_2)^5$, neben dem Nitrokresol Nitroindazol. Der Vf. hat in Gemeinschaft mit **Lorber**, **Gurwitsch**, **Jelensperger**, **Braun** und **Holzach** die Zers. einer grofsen Anzahl diazotierter orthomethylierter Amine in Bezug auf die Indazolbildung untersucht, und zwar in mineralsaurer, neutraler, schwach und stark essigsaurer Lsg. Die Resultate sind je nach den eingehaltenen Bedingungen sehr verschieden. Bei allen nitrierten Derivaten gelang die Überführung in Indazole mit mehr oder minder guter Ausbeute. Auch die Ggw. von Brom im Molekül begünstigt die Indazolbildung, aber in geringerem Mafse als die Nitrogruppe.

Die Diazoverbb. der Orthonitramine liefern, in mineralsaurer Lsg. verkocht, vorwiegend Indazole, im allgemeinen mit Ausbeuten zwischen 80 und 100% (auf angewandte Base berechnet). Methylgruppen bei Homologen haben günstigen Einfluſs in der Orthostellung zu der zur Ringbildung verwendeten Methylgruppe. In Parastellung zum Diazorest wirken sie dagegen hindernd. Wird die verdünnte essigsaure Lsg. von diazotierten o-Nitraminen erhitzt, so sind die Indazolmengen geringer, ebenso beim Stehenlassen der Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Erwärmen neutraler o-Nitrodiazolsgg. erhält man auch Indazole, aber in geringerer Menge als nach dem erstgenannten Verf. Paraständige Methyle haben auch beim Umwandeln nach den letzten drei Arten ungünstigen Einfluſs.

Bei den Metanitraminen sind zwei Reihen von Verbb. zu unterscheiden, die *α*-Reihe mit der Substituentenstellung $CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$ und die *β*-Reihe mit der Stellung $CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6$. Die Diazokörper der *α*-Reihe geben beim Verkochen in verdünnter mineralsaurer Lsg. zum gröfseren Teile

Kresole, zum kleineren Indazole. Paramethylierte geben nur Kresole. Die Verbb. der β-Reihe verhalten sich ähnlich; aber die Indazolausbeuten sind geringer, können auch gleich Null werden. Läfst man die Diazolsg., statt sie direkt zu erwärmen, in verd. sd. Mineralsäure fliefsen, so ist die Menge des entstehenden Phenols gleich der theoretischen. Werden die Diazokörper der α-Reihe in verdünnter Essigsäure erwärmt, so verwandeln sie sich mit guter Ausbeute in Indazole, die β-Körper mit etwas geringerer. p-Methyle wirken sehr ungünstig.

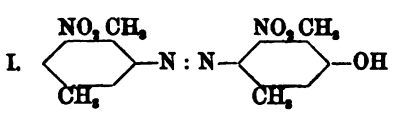
Verkocht man die Eisessiglösung der Diazoverbb. beider Reihen, so erhält man ca. 80% an Indazol. Bei p-methylierten Aminen ist es nötig, die eisessigsaure Diazolsg. nicht direkt zu erhitzen, sondern sie in sd. Eg. tropfen zu lassen. Werden die Eg.-Lsgg. der Diazoverbb. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, so entstehen fast quantitativ Indazole, aufser bei den p-methylierten Aminen, welche unter diesen Umständen grofse Mengen rotbrauner Prodd. liefern. Verkocht man die diazotierten Metanitramine in neutraler Lsg., so geht die Indazolausbeute zurück, die rotbraunen Nebenprodd. nehmen zu.

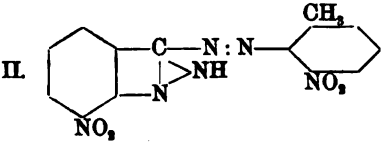
Paranitramine liefern in mineralsaurer Lsg. quantitativ Phenole. Beim Erwärmen der verdünnten essigsauren Lsgg. entstehen Indazole in geringer, beim Erwärmen der eisessigsauren Lsgg. in besserer Ausbeute. Bei gewöhnlicher Temperatur liefert die Zers. der Eg.-Lsg. 80% Indazol.

Die Diazokörper der Dinitroamine verwandeln sich beim Verkochen in mineralsaurer Lsg. mit befriedigenden Ausbeuten in Indazole, aber auch hier wirkt p-Methyl sehr ungünstig. Es ist vorteilhaft, die Diazofl. in sd. Mineralsäure einzutragen. In neutraler Lsg. ist die Indazolausbeute recht gering. Durch Verkochen in verdünnter Essigsäure erhält man ungefähr die gleichen Ausbeuten wie in mineralsaurer. Durch Zers. der Eisessiglsgg. bei gewöhnlicher Temperatur entstehen weifse, kristallinische Substanzen, die in SS. und Alkalien unl. sind, und deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Die unter den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Indazolausbeuten finden sich für 22 vom Vf. untersuchte Nitramine in der Abhandlung tabellarisch zusammengestellt.

Nebenprodukte der Indazolbildung. Aufser dem Indazol und dem Phenol bilden sich rote, rotbraune und gelbe Körper, deren Konstitution meist noch unaufgeklärt ist. Ihre B. erfolgt vorzugsweise in verd. essigsaurer Lsg. Ihrer Konstitution nach dürften sie entweder Oxyazokörper (z. B. Formel I.) oder Indazol-





azokörper (z. B. Formel II.) sein. Doch entstehen auch noch andersartige, in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe l. Prodd.

Eigenschaften der Nitroindazole. Die Nitroindazole sind weifs bis gelb gefärbt. Sie sind sublimierbar, aber mit Wasserdampf wenig flüchtig. Die einfachsten Verbb. der Gruppe sind in h. W. ll., die höheren Glieder wenig oder gar nicht darin l. A. löst meist leicht, Aceton, Eg. sehr leicht, Bzl. und $CH_3 \cdot OH$ in der Kälte schwer. In Bzl.-Lsg. mit HCl-Gas behandelt, liefern viele Nitroindazole Chlorhydrate. Aus der Lsg. eines Indazols in Eisessig-Acetanhydrid läfst sich mittels H_2PtCl_6 unter Kühlung das Chloroplatinat gewinnen. Ausgesprochener als die basischen sind die sauren Eigenschaften der Indazole. Der Imidwasserstoff ist leicht ersetzbar. Man kennt Na-, K-, Ag-Salze. Die Lsgg. der Alkalisalze sind

tieforange bis braunrot. W. wirkt hydrolytisch dissociierend. Alkal. Nitroindazollsgg. werden durch CO_2 zers., und zwar leichter als die entsprechenden Nitrophenollsgg., wodurch eine Trennung beider Körperklassen ermöglicht wird. Die Acetylderivate der Indazole werden schon beim Umkristallisieren aus wss. A. gespalten. Die Benzoyl- und p-Toluolsulfonylverbb. sind beständiger. Die N-Alkylderivate der Indazole, welche in zwei isomeren Formen zu entstehen scheinen, sind relativ starke Basen, l. in 15%ig. HCl, bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzers. destillierbar, gegen spaltende Einflüsse sehr beständig, unl. in Alkalien. — Brom wirkt auf die Indazole substituierend ein; die Bromderivate lösen sich in Alkalien ohne Abspaltung von Brom. Die Konstitution ist noch nicht ermittelt. Gegen Oxydationsmittel sind die Nitroindazole sehr beständig. Alkoh. Schwefelammonium, Zn + HCl, $SnCl_2$ oder Sn + HCl, Natriumdisulfid und Ferrohydroxyd reduzieren die Nitroindazole zu Aminoindazolen. Bei der Verwendung von Sn + HCl erfolgt bisweilen zugleich Chlorierung.

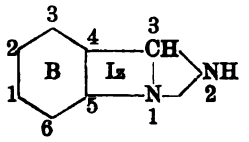
Die Aminoindazole geben Bichlorhydrate. Mit aromatischen Aldehyden entstehen Benzalverbb., mit Trinitrobenzol rubinrote Doppelverbb. Die Aminoindazole lassen sich diazotieren und zu Azokörpern kombinieren. Auch reagieren die Aminoindazole selbst, im Gegensatz zu den Nitroindazolen, mit Diazoverbb. unter B. von Azokörpern.

Die Nomenklatur der Indazole erfolgt nach dem Schema III., wobei die Wasserstoffatome des B-Ringes und des Iz-Ringes besonders numeriert werden.

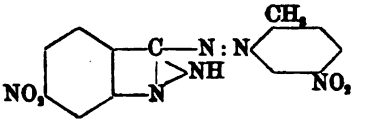
Aus diazotiertem o-Toluidin bildet sich nur in neutraler Lsg. *Indazol*, $C_7H_6N_2$, und zwar in einer Ausbeute von 0,3—0,35 g aus 10,7 g o-Toluidin. Das Hauptprod. der Rk. ist *Tolyldisazokresol*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$, rote, bei 146—147° schm. Nadeln. — *B-6-Nitroindazol* wird am besten durch Verkochen in saurer Lsg. dargestellt. Gelbe Nadeln, F. 186,5—187,5°, ziemlich flüchtig in Wasserdampf, leicht sublimierbar. Bei der Zers. der eisessigsauren Diazolsg. bei gewöhnlicher Temperatur entsteht als Nebenprod. *Dinitroindazolazotoluol*, $C_{14}H_{10}O_4N_6$ (s. Formel II.), orangefarbene Nadeln aus Eg., F. 250—251°, wl. in A., unl. in Chlf., Ä., Bzl., W.; in konz. H_2SO_4 blutrot l. — *Iz-2-Methyl-B-6-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$, aus Nitroindazol, Dimethylsulfat und Kalilauge erhältlich, schm. nach der Kristallisation aus A. bei 144—145°; gelbe Nadeln. — *Acetyl-6-nitroindazol*, $C_9H_7O_3N_3$. Weiße Blättchen aus Lg., F. 131—132°; wird durch sd. A. verseift. — *B-6-Aminoindazol*, $C_7H_7N_3$. Weiße Blättchen aus A., F. 155—156°; färbt sich am Licht rötlich; ll. in A., Bzl., wl. in Lg., W. $FeCl_3$ färbt die saure Lsg. zuerst fuchsinrot, die Farbe geht durch Violett in Indigblau über. Das *Diacetylderivat*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, kristallisiert aus A. in Nadeln, F. 160,5—161,5°, die *p-Nitrobenzalverbindung* $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_7H_5N_2$ bildet gelbe Nadeln, F. 227—229°, ll. in Aceton, h. A.

Das *B-1-Nitroindazol*, $C_7H_5O_2N_3$, F. 181°, bildet ein Chlorhydrat der Zus. $(C_7H_5O_2N_3)_2 \cdot HCl$, welches bei 168,5—169,5° schm., bei 173° wieder erstarrt und bei 178—179° von neuem schm.; es wird also beim Erhitzen die HCl abgespalten. Das Chloroplatinat, $(C_7H_5O_2N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, bildet gelbe Nadeln. — *Iz-2-Methyl-B-1-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$, bildet das Chloroplatinat, $(C_8H_7O_2N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Kristalle, durch W. und A. zers. — *Iz-2-Benzyl-B-1-nitroindazol*, $C_{14}H_{11}O_2N_3$. Gelbliche Nadeln aus $CH_3 \cdot OH$, F. 111—112°. — *Iz-2-Benzoyl-B-1-nitroindazol*, $C_{14}H_9O_3N_3$. Weiße Nadeln aus A. F. 165—165,5°. — Beim Erwärmen der verd. essigsauren

III.



IV.



Lsg. von diazotiertem 4-Nitro-2-aminotoluol entsteht als Nebenprod. das *Nitrotolylazonitroindazol* der Formel IV., braungelbe Flittern aus Anilin oder Eg., ohne F., in konz. H_2SO_4 orangegelb l. — Vom *B-1-Aminoindazol* wurden folgende Derivate dargestellt: *Chloroplatinat*, $C_7H_7N_3 \cdot H_2PtCl_6$, sternförmig angeordnete gelbe Nadeln. — *p-Nitrobensalverb.*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_7H_5N_3$, Kristalle, F. 215—216°, in konz. H_2SO_4 gelb l. — *p-Dimethylaminobensalverb.*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_7H_5N_3$. Gelbe Kristalle aus Bzl., F. 198—199°, ll. in A.; färbt tannierte Baumwolle kräftig an. — *Doppelverb. von B-1-Aminoindazol und Trinitrobenzol*, $C_7H_7N_3 + C_6H_3(NO_2)_3$. Rubinrote Nadeln, F. 153—154°, wird durch A., Ä. etc. zerlegt. — *o,p-Dinitrophenyl-B-1-aminoindazol*, $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_7H_5N_3$. B. aus Aminoindazol u. 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol. Rotgelbe Nadeln, F. 161°. — *Trinitrophenyl-B-1-aminoindazol*, $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_7H_5N_3$. Orangefarbene Nadeln (aus Bzl. + A.), die bei 240° sich zu zers. anfangen und zwischen 240 und 250° flüssig werden; wl. in organischen Fll.; in wenig wss. Alkali braunrot l.; färbt Wolle und Seide gelb.

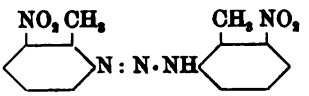
B-3-Nitroindazol, $C_7H_5O_2N_3$, entsteht fast quantitativ in Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Es entsteht auch durch Kochen der *Diazoaminoverb. des 6-Nitro-2-aminotoluols* (s. Formel V.) (gelbe Nadeln, F. 191°) mit Eg. Das B-3-Nitroindazol kristallisiert in weifsen Nadeln vom F. 203° (aus W.), ll. in A., Ä., Bzl., sll. in Aceton, Eg., unl. in Eg. Die alkalische Lsg. schwärzt sich beim Erwärmen auf 80°. Chloroplatinat, $(C_7H_5O_2N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelbe Nadeln. — Wird die Diazolsg. des 6-Nitro-2-aminotoluols bei Ggw. von Natriumacetat erhitzt, so entsteht neben dem B-3-nitroindazol das *Nitrotoluolazonitrokresol*, $(NO_2)^4(CH_3)^3C_6H_2 \cdot N^1 : N^{1'} \cdot C_6H_2(NO_2)^{3'}(CH_3)^{3'}(OH)^{4'}$, orangefarbene Warzen aus A., F. 147—150°. — *Is-2-Methyl-B-3-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$, gelbe Nadeln aus alkalischem W., F. 81—82°, destillierbar, sll. in A., l. in verd. Mineralsäure. — *Is-2-Benzoyl-B-3-nitroindazol*, $C_{14}H_9O_3N_3$, weifse Nadeln, F. 162—163°.

B-2-Nitroindazol, $C_7H_5O_2N_3$, entsteht zu ca. 89% aus diazotiertem 5-Nitro-2-aminotoluol in Eg.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Weifse Nadeln, F. 208°; ll. in Aceton, Eg., A., Ä., Bzl., unl. in Lg. Die konz. alkal. Lsg. ist rot, die verd. gelb. — *Is-2-Methyl-B-2-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$, gelbe Nadeln, F. 128—129°, ll. in A., Bzl., Chlf., l. in 12—15%iger HCl. Chloroplatinat, gelbe Nadeln. — *Is-2-Acetyl-B-3-nitroindazol*, $C_9H_7O_3N_3$, weifse Nadeln, F. 158—159°, wird durch Kochen mit wss. A. verseift. — *Chlor-B-2-aminoindazol*, $C_7H_6N_3Cl$. B. durch Reduktion von B-2-Nitroindazol mit $SnCl_2$ + HCl. Weifse Nadeln aus W., F. 172—173°, ll. in A., Ä.

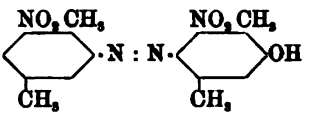
B-3-Methyl-6-nitroindazol, $C_8H_7O_2N_3$. B. Entsteht fast quantitativ beim Verkochen der mineralsauren Lsg. von diazotiertem Nitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^5 \cdot (NO_2)^4$. Goldglänzende Nadeln aus A., F. 180—181°. — *B-3-Methyl-1-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$. B. Entsteht zu 94% bei der Zers. von diazotiertem Nitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^4(NO_2)^5$, in k. Eg. Gelblichweifse Nadeln, F. 177—178°. — *B-3-Methyl-2-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$. B. Entsteht glatt durch Zers. der entsprechenden Diazoverb. in k. Eg. Gelblichweifse Nadeln, F. 259°, zwl. in Eg. — *B-6-Methyl-1-nitroindazol* u. *B-6-Methyl-3-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$, entstehen gleichzeitig durch Zers. des diazotieren Nitroxylidins, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^5(NO_2)^4$, in k. Eg. Die beiden Isomeren werden durch fraktionierte Kristallisation aus W. getrennt. Der schwerer l. Körper schm. bei 222,5°, der leichter l. nicht ganz scharf bei 175—176°. — *B-6-Methyl-1,3-dinitroindazol*, $C_8H_6O_4N_4$. B. Zu ca. 86% durch Verkochen von diazotiertem Dinitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H(NH_2)^5(NO_2)_2^{4,6}$, in verd. Schwefelsäure. Prismatische, gelbe Kristalle aus Bzl. F. 200° (unter Zers.). Ll. in Aceton, A., Bzl., fast unl. in W. In Ätzkali mit blutroter Farbe l. — *B-2-Methyl-6-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$. B. Zu 53% durch Zers. von diazotiertem Nitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2 \cdot (NH_2)^4(NO_2)^5$, in sd. Eg. — *B-2-Methyl-1-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$. B. Zu 79%

durch Zers. von diazotiertem Nitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^4(NO_2)^6$, in h. Eg. Gelbe Nadeln aus W. F. 173—174°, ll. in Aceton, Eg., A., Bzl. — *N-Acetylderivat*, $C_{10}H_9O_3N_3$, weifse Nadeln, F. 182—183°. — *B-2-Methyl-3-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$. B. Man läfst die Lsg. von 1 g diazotiertem Nitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_2(NH_2)^4(NO_2)^5$, in 50 ccm Eg. tropfenweise in 150 ccm sd. Eg. fliefsen. Ausbeute 79%. Das Indazol, F. 198—199°, gleicht in seinen Eigenschaften den Isomeren. — *B-2-Methyl-1,3-dinitroindazol*; $C_8H_6O_4N_4$. B. Zu 80% beim Eintropfen der Diazolsg. aus Dinitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H(NH_2)^4(NO_2)_2^{5,6}$, in sd., verd. Schwefelsäure. Weifse Nadeln aus Methylalkohol, F. 190—191°, ll. in organischen Mitteln aufser Lg. — *B-1-Methyl-6-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$. B. Zu 79% bei der Zers. von diazotiertem Dinitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(NH_2)^3(NO_2)^5$, in k. Eg. Gelbliche Nadeln oder Blättchen, aus Methylalkohol Prismen. F. 162°, ziemlich flüchtig mit Wasserdampf, sublimierbar. Liefert durch Reduktion mit Sn + HCl *B-1-Methyl-6-aminoindazol*, $C_8H_9N_3$, verfilzte Nadeln vom F. 194°. — *B-1-Methyl-3-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$. B. Zu 93% durch Zers. der Eg.-Lsg. von diazotiertem Nitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(NH_2)^3(NO_2)^5$, bei gewöhnlicher Temperatur. Weifse Nadeln aus W., F. 206—207°. Erfolgt die Zers. der Diazoverb. in verd., h. Essigsäure, so bildet sich als Nebenprod. das *Dinitrooxyazoxylol*, $C_{14}H_{10}O_5N_4$ (Formel VI.), Nadeln aus A., F. 226—227°, in Alkalien

V.



VI.



braun l. — *B-1-Methyl-2-nitroindazol*, $C_8H_7O_2N_3$. B. Zu 83% durch Zers. von diazotiertem Nitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(NH_2)^3(NO_2)^5$, in k. Eg. F. 231—232°. Die *Acetylverb.*, $C_{10}H_9O_3N_3$, bildet weifse, bei 203—204° schm. Nadeln und ist leicht verseifbar. — *p-Nitroxylenolacetat*, $(CH_3)_2^{1,4}C_6H_2(NO_2)^5(O\cdot CO\cdot CH_3)^2$. Schwach gelbe Prismen, F. 72—73°, ll. in Chlf., h. A., leicht verseifbar. — *B-1-Methyl-2,6-dinitroindazol*, $C_8H_6O_4N_4$. B. Man löst 1 g Dinitroxylidin, $(CH_3)_2^{1,4}C_6H(NO_2)_2^{3,5}(NH_2)^2$, in 20 g H_2SO_4 66° Bé. und versetzt mit 4,8 g einer 7,5%igen Lsg. von Nitrosylsulfat; nach ½ Stde. gieſst man auf Eis und erhitzt nach Zusatz von etwas Harnstoff zum Sieden. Ausbeute fast theoretisch. Weifse Nadeln, F. 229°.

B-2,6-Dimethyl-1- oder -3-nitroindazol, $C_9H_9O_2N_3$. B. fast quantitativ durch Zers. von diazotiertem Nitromesidin in k. Eg. F. 180—181°. — *B-2,6-Dimethyl-1,3-dinitroindazol*, $C_9H_8O_4N_4$. B. Man löst 1 g Dinitromesidin in 20 g konz. H_2SO_4, fügt etwas mehr als die theoretische Menge Nitrosylsulfat hinzu, läfst einige Zeit stehen, gieſst nach Zusatz von etwas Harnstoff auf Eis, stellt auf 200 ccm u. erhitzt zum Sieden. Ausbeute theoretisch. Gelblichweifse Nadeln aus A., F. 247°. Die Verb. läfst sich auch in k. Eg. quantitativ erhalten.

B-1,2-Dimethyl-6-nitroindazol, $C_9H_9O_2N_3$. B. Entsteht zu 16—22% aus Nitrocumidin, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H(NO_2)^5(NH_2)^3$, durch Diazotieren u. Verkochen in verd. H_2SO_4. Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 180,5—181,5°. Lsg. in Ätzkali orange. — *B-1,2-Dimethyl-3-nitroindazol*, $C_9H_9O_2N_3$. B. Wurde zu 58% erhalten durch Eintropfenlassen der Eg.-Lsg. von diazotiertem Nitrocumidin, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H(NO_2)^5(NH_2)^3$, in sd. Eg. Weifse Blättchen aus Lg.-Bzl. F. 204°. Ll. in Aceton, Eg., h. Bzl., swl. in Lg. Die alkal. Lsg. ist dunkelgelb. — *B-1,2-Dimethyl-3,6-dinitroindazol*, $C_9H_8O_4N_4$. B. Man löst 1 g Dinitrocumidin, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6(NO_2)_2^{3,6}(NH_2)^5$, in 25 ccm Eg., versetzt mit 15 g konz. H_2SO_4 und 10—15 g W., erwärmt bis zur Lsg. und versetzt bei 15° mit der theoretischen Menge Nitritlsg. Die Diazolsg. läfst man dann in sd. 5%ig. H_2SO_4 tropfen. Ausbeute 81%. Grünlichweifse Nadeln aus Anisol oder Anisol-Lg. F. 221—222°. Löslich in h. A. und essigsäurehaltigem Wasser. Die alkal. Lsg.

ist orange. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2556—97. 9/7. [2/3.] Mülhausen i. Elsafs. Chemieschule.) PRAGER.

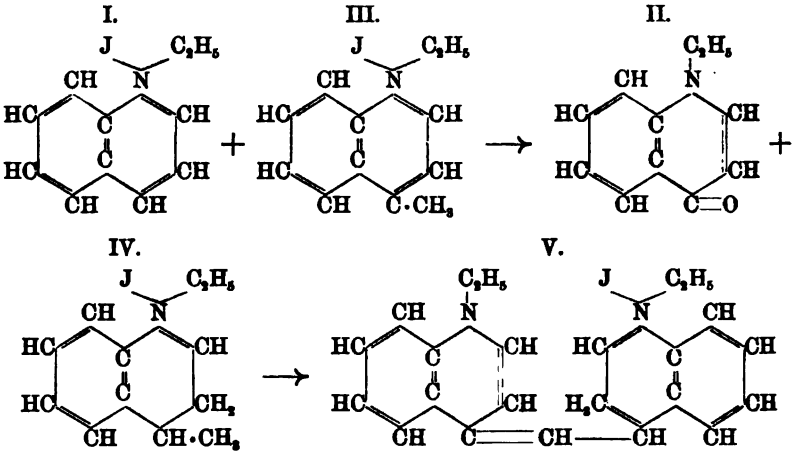
P. Freundler, *Untersuchungen über die Azokörper. Allgemeine Bemerkungen über die Umwandlung der orthosubstituierten Azo- und Hydrazokörper in Indazylderivate.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 862—67. 20/7. — C. **1904**. II. 120 u. 229.) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Über einige Indazylderivate.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. I. 176; II. 120 und 229.) Nachzutragen ist folgendes: *Benzolazo-o-benzylacetat*, $CH_3CO \cdot OCH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_5$, durch Einw. von 5 g Acetylchlorid bei —5 bis —10° auf 8 g Benzolazobenzylalkohol, gel. in 90 g Pyridin, rote Nadeln, aus niedrig sd. PAe., F. 38—39°, sll. in allen organischen Lösungsmitteln. Geht beim Erhitzen im Vakuum unter Abspaltung von Essigsäure in *Phenylindazol* über. — *p-Toluolazobenzylalkohol*, $CH_2OH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus 8 g o-Aminobenzylalkohol und 8 g p-Nitrosotoluol (F. 55—56° auf dem MAQUENNEschen Block) in Eg.-Lsg., orangerote Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 92,5—93°, sl. in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Lg. und W. Verwandelt sich beim Erhitzen mit 50%ig. H_2SO_4 in *p-Tolylindazol* vom F. 102—103°. — *Indazyl-o-benzylalkohol*, weifse Prismen, F. 57,5—58°, Kp_{20-25}. 245—250° ohne merkliche Zers. Pt-Salz, $(C_{14}H_{12}ON_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, braune Prismen, F. 222—223° unter Zers., swl. in verd. HCl. — *o-Hydrazobenzacetal*, $(CH_3O)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3)_2$, wird nicht, wie l. c. angegeben ist, schon durch sd. A. allein verseift, vielmehr ist die Zers. des Acetals auf eine im 96%ig. A. enthaltene Verunreinigung zurückzuführen. Verd. Essigsäure vermag das Acetal ebenfalls nicht zu verseifen.

Indazyl-o-benzaldehyd, $C_{14}H_{10}ON_2$, besitzt blasenziehende Wirkung, bildet gut kristallisierende Salze; Nitrat, Nadeln aus konz. HNO_3, zers. sich bei 124°. *Hydrazon*, $C_{20}H_{16}N_4$, gelbliche Prismen, F. 195° unter Zers., swl. in A. und Eg. *Oxim*, F. 223°. *Semicarbazon*, F. 252—253°. — *Indazyl-o-benzoesäure*, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, F. 205°, zers. sich oberhalb seines F. unter B. von etwas Phenylindazol und roten Prodd., scheint sich indessen nicht zu zers., wenn die Erhitzung in Ggw. von Chinolin (bis auf 230°) vorgenommen wird. Ag-Salz, weifser, amorpher, in W. fast unl. Nd. — Bei dem Vers., die o-Azobenzylalkoholbenzoesäure selbst, $CH_2OH \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, durch Kondensation von o-Aminobenzylalkohol mit o-Nitrosobenzoesäure darzustellen, erhielt Vf. nur *o-Azoxybenzoesäure* vom F. 252—253° als einzig faſsbares Prod. — *Indazyl-o-benzoesäuremethylester*, $C_{15}H_{12}O_2N_2$, prismatische Tafeln aus Bzl. + PAe., F. 73°, sd. im Vakuum unter teilweiser Zers., l. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Lg. — Die Darst. der Indazylbenzoesäure nach dem Verf. von PAAL durch Reduktion der o-Nitrobenzylanthranilsäure mit Zinn u. HCl in alkoh. Lsg. gelang nicht. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 868—75. 20/7. Paris. Inst. f. angew. Chem.) DÜSTERBEHN.

A. Miethe und **G. Book**, *Über die Konstitution der Cyaninfarbstoffe.* (Fortsetzung von S. 124.) Im Anschluſs an ihre erste Mitteilung haben die Vff. in analoger Weise die wahren, aus Chinolin- und Lepidinalkyljodiden erhaltenen Cyaninfarbstoffe untersucht. — *Lepidinäthyljodid* (III.) erhält man durch 2 Tage langes Erhitzen eines Gemisches von 20 g Lepidin mit 21,7 g Äthyljodid unter Rückfluſs im Wasserbade; gelbe Kriställchen (aus h. A.), F. 142°; ll. in A. u. W., unl. in Ä. — Läſst man nun zu einer sd. alkoh. Lsg. von 2 Mol. *Chinolinäthyljodid* (I.) u. 1 Mol. Lepidinäthyljodid 2 Mol. $^1/_1$-n. KOH hinzutropfen, so scheidet sich nach kurzem Digerieren der tiefblauen Fl. auf dem Wasserbade das blaue *Diäthylcyanin* (V.) aus; dunkelgrüne Nädelchen, wl. in A., fast unl. in W. Die Rohmutterlauge des gebildeten Farbstoffs war rot gefärbt, was auf geringe Ver-

unreinigungen des Lepidinäthyljodids hinzudeuten scheint. Entgegen der Annahme HOOGEWERFFs und VAN DORP (Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**. 322) geben Vff. dem Diäthylcyanin analog dem Äthylrot die Konstitution V. Das Chinolinäthyljodid (I.) wird in ein Chinolon (II.) verwandelt; der dabei frei werdende H hydriert das Lepidinäthyljodid (III.) zu einem Dihydrokörper (IV.), der nun mit dem Chinolon (II.) unter H_2O-Austritt den Farbstoff (V.) liefert:



Wie bei dem Äthylrot ist auch im Diäthylcyanin das J-Atom durch Einw. der entsprechenden Ag-Salze ersetzbar gegen andere Säurereste; die so entstehenden Farbstoffe, z. B. das *Nitrat* der Diäthylcyaninbase (grüne Nädelchen) sind ebenfalls sll. in W. Die photochemische Sensibilisierungskure dieses Nitrats deckt fast den ganzen sichtbaren Abschnitt des Spektrums von 700—500; das Sensibilierungsvermögen ist dabei ein hohes und speziell die Wirkung im Rot weiterreichend als bei den Isocyaninen; doch neigen die durch Baden gewonnenen Platten zur Schleierbildung.

Lepidinäthyljodid gibt mit Chinaldinäthyljodid einen blauen, nicht kristallisierenden Farbstoff; reines Lepidinäthyljodid in alkoh. Lsg. mit Alkali einen gleichfalls nicht isolierten, roten Farbstoff (vgl. Original). — 1 Mol. Diäthylcyanin gibt mit 2 Atomen Jod ein *Dijoddiäthylcyanin*; olivgrüne Kriställchen, ll. in Aceton, swl. in A., unl. in W. Wie beim Dijodäthylrot sind auch hier die beiden Jodatome nicht an das 5-wertige N-Atom, sondern an 2 C-Atome angelagert, so dafs also im Diäthylcyanin selbst die beiden Chinolinkerne durch doppelte Bindung miteinander verknüpft sind. Das Dijoddiäthylcyan ist daher kein Perjodid, sondern ihm kommt die Konstitution $(C_2H_5)NC_9H_6J \cdot CHJ \cdot C_9H_7N(C_2H_5J)$ zu. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2821—24. 23/7. [6/7.] Berlin. Photochem. Lab. der Königl. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

H. Steudel, *Zur Kenntnis der Thymusnukleïnsäuren*. 1. Mitteilung. Vf. hat die bei der Spaltung der a-Thymusnukleïnsäure von NEUMANN mit phosphoriger S. u. Jodwasserstoff ($P + J$) entstehenden N-haltigen Prodd. nach bekannten Methoden aufgeteilt; es gelang ihm, ca. 75% des Gesamt-N zu charakterisieren. Gefunden wurden: 11,54% Humin-N, 7,00% NH_3, 3,61% Guanin, 13,45% Adenin, 6,74% Xanthin, 5,20% Hypoxanthin, 11,45% Cytosin und 15,88% Thymin + Uracil. Schliefslich wendet sich Vf. gegen die Beweiskraft der Diazobenzolsulfosäurereaktion von R. BURIAN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 708; C. **1904**. I. 1560); denn

Thymin, das in 7-Stellung gar keinen N enthält, färbt sich bei Ggw. von NaOH mit dem Diazoreagens gleichfalls. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 165—70. 2/7. [7/6.] Heidelberg. Physiol. Inst.) NEUBERG.

Thomas L. Osborne und **Isaak F. Harris**, *Spezifische Drehung einiger vegetabilischer Proteïne.* (Z. f. anal. Ch. **43**. 372—76. 5/7. — C. **1903**. II. 891.) VOLLAND.

Thomas L. Osborne u. **Isaak F. Harris**, *Über die Grenzen der Fällung mit Ammoniumsulfat bei einigen vegetabilischen Proteïnen.* (Z. f. anal. Ch. **43**. 378—82. 5/7. — C. **1903**. II. 890.) VOLLAND.

Physiologische Chemie.

W. Issajew, *Über die Hefenoxydase.* In Gemeinschaft man **S. Kalliski** hat Vf. in Auszügen von Hefe mit W. u. Glycerin ein Oxydationsenzym nachgewiesen. Die Wirkung derselben wird häufig durch eine Reduktase verdeckt, die man durch Oxydation mit Luftsauerstoff zuvor unschädlich machen kann. Die Oxydationskraft zeigt sich sowohl an normalen Hefebestandteilen wie an zugesetzten Polyphenolen (Hydrochinon, Pyrogallol); Oberhefe ist augenscheinlich reicher an diesem Ferment als Unterhefe. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 132—40. 2/7. [27/5.] Warschau. Lab. f. Technologie d. Kohlehydrate d. Polytechn. Inst.) NEUBERG.

M. Gonnermann, *Über Rübeninvertase.* (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 512—14. — C. **1904**. II. 603.) NEUBERG.

Eug. Charabot und **G. Laloue**, *Untersuchungen über den Zirkulationsmechanismus der Riechstoffe bei der Pflanze.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 884—96. 20/7. — C. **1904**. II. 48.) DÜSTERBEHN.

Ludmila Petraschevsky, *Über Atmungskoeffizienten der einzelligen Alge Chlorothecium saccharophilum.* Die Unterss. von W. PALLADIN (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. **1903**. 146) über normale und intramolekulare Atmung dieser Alge haben bewiesen, daſs letztere als typische Aerobe erscheint u. daſs ihr Atmungskoeffizient immer kleiner als die Einheit ist. Bringt man die Alge in eine O-freie Atmosphäre, so fährt sie fort, CO_2 abzuscheiden, aber die Menge der ausgeschiedenen CO_2 sinkt und hört schlieſslich auf. Trotzdem aber fährt die Alge fort zu leben, und beim Ersatz des H durch Luft beginnt wieder die CO_2-Ausatmung, die anfangs sehr intensiv von statten geht, bis die Atmungsenergie wieder zur normalen Gröſse zurückgeht. Augenscheinlich zers. die in O-freie Atmosphäre gebrachte Pflanze die zusammengesetzten Verbb. in einfachere. Die in die Luft eintretende CO_2-Ausscheidung zeigt sich als sehr interessant zur Erklärung eines Zusammenhanges zwischen Atmungs- und Gärungsprozessen. Verfasserin hat nun zu erklären versucht, wie sich die Atmungskoeffizienten $\left(\frac{CO_2}{O_2}\right)$ zurzeit der höchsten CO_2-Ausscheidung verhalten.

Durch eine Reihe von Verss. wurde festgestellt, daſs nach Einführung des Wasserstoffs die Alge Chlorothecium saccharophilum ihren Atmungskoeffizienten verändert. Auf *Raffinose* wird er gröſser als der normale und bedeutend gröſser als die Einheit, auf *Mannit* dagegen geringer als der normale. Verfasserin vermutet, daſs die Zersetzungsprodd. bei der intramolekularen Atmung dieser Alge auf verschiedenen Nährsubstanzen verschieden sind. Bei Rollkultur auf Raffinose

in einer O-freien Atmosphäre bilden sich augenscheinlich *Säuren*, während das Abnehmen des Atmungskoeffizienten auf Mannit beweist, daſs hierbei in der O-freien Atmosphäre *alkoholähnliche* Substanzen entstehen. (Ber. Dtsch. botan. Ges. **22**. 323 bis 327. 23/7. St. Petersburg. Botan. Lab. der Frauenhochschule.) VOLLAND.

Emil Abderhalden u. **Carl Oppenheimer**, *Über das Vorkommen von Albumosen im Blute.* Die Vff. möchten die Albumosenbefunde von EMBDEN u. KNOOP, sowie LANGSTEIN als Reste koagulabler Eiweiſskörper auffassen; denn bei Unters. verschiedener Blutsorten fanden sie nach Enteiweiſsung durch Kochen mit dem 10fachen Vol. NaCl-Lsg. von 10% u. ganz verd. Essigsäure keine Biuretrk. gebende Substanz in Lsg. Sie bestreiten jedoch nicht das V. geringer Albumosequantitäten im Blutserum. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 155—56. 2/7. [2/6.] Berlin.) NEUBERG.

A. D. Waller, *Physikalische Verwandtschaft zwischen Chloroform und Blut.* Vf. teilt Beobachtungen über die Absorption von Chloroformdämpfen durch W. einerseits, Blut andererseits mit, welche deutlich ein abweichendes Verhalten des Blutes zeigen. Insbesondere ist es unmöglich, wie in dem Falle des W. durch Sieden im Vakuum das absorbierte Chlf. aus dem Blute wieder völlig zu entfernen. Hieraus folgt, in Übereinstimmung mit Beobachtungen von MOORE u. ROAF, daſs das Chlf. teilweise in wirkliche chemische Verbb. eintritt, ähnlich wie der O_2. Ob das Chlf. sich mit dem Protoplasma ohne Unterschied verbindet oder nur mit gewissen Bestandteilen (namentlich Lecithin), läſst sich nicht mit Sicherheit entscheiden. (Proc. Royal Soc. London **74**. 55—59. 19/7. [9/6.*].) MITTASCH.

Friedrich Krüger, *Leukocyten und Blutgerinnung.* Nach RUECHEL u. SPITTA (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **49**. 285; C. **1903**. II. 301) soll bei der Blutgerinnung ein erhöhter Leukocytenzerfall nicht eintreten. Vf. zeigt nun, daſs die genannten Autoren ihre eigenen Versuchszahlen falsch gedeutet haben, aus denen sich vielmehr in Übereinstimmung mit den Angaben früherer Untersucher ein vermehrter Zerfall namentlich der polynukleären Leukocyten bei der Gerinnung ergibt. Wenn der aus den Verss. von RUECHEL u. SPITTA berechnete prozentische Zerfall kleiner ist, als bisher angegeben, so liegt das daran, daſs sie den schon vor Eintritt der Fibrinausscheidung eintretenden Zerfall von Leukocyten nicht beachtet haben. — Einige Verss. des Vf. bestätigen die Beteiligung der Leukocyten an der Blutgerinnung; es sind auch bei Hunde- und Katzenblut namentlich die mehr- und polymorphkernigen Blutzellen, welche bei der Gerinnung zerfallen. Die Fibrinflocken geronnenen Blutes enthalten nur verhältnismäſsig sehr wenige Leukocyten in degenerierter Form eingeschlossen, und zwar vereinzelte polymorphkernige und in etwas gröſserer Zahl einkernige. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 325—40. 28/7. Tomsk.) KRÜGER.

K. A. H. Mörner, *Brenztraubensäure unter den Spaltungsprodukten der Proteïnstoffe.* Während früher SUTER vergeblich auf Brenztraubensäure unter den Spaltprodd. der Hornsubstanz gefahndet hat, konnte sie Vf. wiederholt isolieren. Beim Erhitzen von Rinderhorn mit der 2—4fachen Menge HCl von ca. 15% auf dem Wasserbade (90°) entsteht nach 6 Tagen eine Lsg., der Ä. Brenztraubensäure entzieht, nachweisbar als Phenylhydrazon. Bei längerem Erhitzen werden noch weitere Mengen dieser Substanz gewonnen, doch ist sie in geringer Menge von einem zweiten Körper begleitet, dessen Hydrazon vielleicht mit dem der Propionylameisensäure identisch ist. Aus Menschenhaaren und Kaseïn konnten nur geringe Mengen, aus den Eiweiſskörpern des Blutserums nur Spuren erhalten werden. Da die Brenztraubensäure erst nach totaler Hydrolyse und bei fortgesetztem Er-

wärmen in steigender Menge auftritt, ist sie kein primäres Spaltungsprod. Da sie aus dem cystinreichen Menschenhaar in kleinerer Quantität als aus dem mit weniger Cystin liefernden Horn entsteht und auch aus dem fast S-freien Kaseïn gebildet wird, kann das Cystin nicht, sicher nicht die einzige Quelle, der Verb. sein. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 121—31. 2/7. [2/5.] Stockholm. Chem. Lab. d. Karolinischen med.-chir. Inst.) NEUBERG.

W. Engels, *Bedeutung der Gewebe als Wasserdepots.* Die Analyse der entbluteten Organe von Hunden, welche, um einen möglichst gleichmäfsigen W.-Gehalt der Organe zu erzielen, 4 Tage lang gehungert und gedurstet haben, ergab, dafs der W.-Gehalt des Tieres 65,98% des Gesamtkörpergewichts ausmacht. Und zwar fallen auf die:

42,82% des Körpers ausmachenden	Muskeln . . .	47,74%	Körper-W.
16,11% „ „ „	Haut	11,58%	„
41,05% „ „ „	Körperrest . .	40,68%	„

Wird der W.-Gehalt des Organismus durch intravenösen Einlauf 0,6%ig. NaCl-Lsg. erhöht, so zeigen — abgesehen von der Niere — Muskulatur und Haut die höchste Zunahme (beinahe 4%) ihres prozentigen W.-Gehaltes. Von dem Einlaufswasser haben die Muskeln 67,89%, die Haut 17,75% u. der Körperrest nur 14,36% aufgenommen. Die *Muskeln* haben daher die gröfste Bedeutung als Wasserdepots. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 346—60. 28/7. Heidelberg. Pharmak. Inst.) KRÜGER.

Hans Wolff, *Zur Kenntnis der melanotischen Pigmente.* In einer melanotischen Leber hat Vf. die Ggw. zweier Pigmente nachgewiesen, von denen eines (A.) in Soda, das andere erst beim Erwärmen in starkem NaOH l. ist (B.); durch Lösen in Alkali, Ausfällen mit Essigsäure und Wiederholung der Prozedur werden beide gereinigt. A. hat die Zus. C = 48,68; H = 6,00; Fe = 2,63; S = 2,51; N = 9,75; Asche = 3,24%. Auffallend ist der niedere C-Gehalt dieses Pigments; das gesamte Fe ist durch HCl herauslösbar. B. hat die Zus. C = 50,59; H = 5,92; N = 10,24; S in Spuren.

Ein A. ähnliches Pigment hat Vf. aus einer anderen stark melanotischen Leber in einer Menge von 35 g dargestellt. Die Zus. war C = 57,28; H = 5,41; N = 9,34; S = 1,67. Oxydation mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$, HNO_3, Na_2O_2 führte nicht zu definierten Körpern. Bei Behandlung des Pigments mit der 5fachen Menge rauchender HBr und $^1/_4$ des Gewichts Brom im Schiefsrohr bei 120° entstand u. a. ein Öl, das aus der Rk.-Fl. durch Wasserdampf abgeblasen und aus Ä. ausgezogen wurde. Kp. 208—212° (korr.), frei von N, S u. Br. Zus. $C_{12}H_{20}O$, resp. $C_{12}H_{18}O$ von leicht geraniumartigem Geruch. Bei 150° wird die Verb. in typisches Xyliton (Kondensationsprod. von Aceton), $C_{12}H_{18}O$, übergeführt. — Aus dem Rückstand der Wasserdampfdest. zog Ä. Isovaleronitril, C_5H_9N, Kp. 127—132°, aus, und aus dem Rest schied sich beim Stehen eine bei 61° schm. aliphatische S. aus, deren Zus. annähernd der Dibrompropionsäure entspricht, die aber von ihr sicher verschieden ist. Demnach besteht das untersuchte Pigment zu mindestens 15% aus einem hydroaromatischen Körper, der leicht in Xyliton übergeht, und liefert 2,5% Isovaleronitril. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 476—88. Berlin. I. Med. Klinik. Abteil. f. Krebsforschung.) NEUBERG.

R. Magnus, *Zur Wirkungsweise des esterspaltenden Ferments (Lipase) der Leber.* Durch zweimalige Extraktion fein gehackter Leber mit toluolgesättigter NaCl-Lsg. von 0,9% erhält man eine Fermentlsg., die den schwer spaltbaren Salicylsäureamylester leicht zerlegt. Das wirksame Prinzip wird durch Ganzsättigung mit

$(NH_4)_2SO_4$ ausgesalzen. Aber weder durch fraktionierte Fällung noch durch Fällung mit A. konnte eine Anreicherung an dem Enzym ermöglicht werden. Dieses gelang nach der Methode von M. JACOBY, bei der namentlich die Proteïnstoffe durch Uranylacetat niedergeschlagen werden. An der so gereinigten Enzymlsg. hat Vf. einige Beobachtungen von ganz besonderer Wichtigkeit gemacht. Bei Verss., die in Lsg. befindlichen Kristalloide durch Dialyse zu entfernen, ergab sich, daſs bei mehrtägiger Dialyse gegen H_2O das Enzym unwirksam wird. Zusatz von NaCl bis zum Gehalt von 0,9% stellt die Wirksamkeit nicht wieder her, wohl aber einige ccm gekochten Lebersaftes, der an sich keine esterspaltende Fähigkeit besitzt, oder auch etwas von der durch Uran gereinigten Fermentlsg., die gleichfalls gekocht sein kann. Hieraus ergibt sich die wichtige Tatsache, daſs bei der Dialyse etwas aus der Fermentlsg. fortgeht, das für die Esterspaltung notwendig ist, es handelt sich also um ein *Ko-Ferment* im Sinne G. BERTRANDs. Die Hilfssubstanz läſst sich in der Tat aus dem konz. Dialysat isolieren. Es ist durch Uranylacetat bei Ggw. von Proteïnstoffen fällbar, aber wieder l. in W., es ist kochbeständig, dialysierbar, l. in absol. A., unl. in Ä. (also kein Fett!), durch Bleiacetat fällbar, durch Veraschung zerstörbar (also kein anorganisches Mangansalz!). Keine bekannte Substanz hat die Wirkung dieses Ko-Ferments. Die Trennbarkeit durch einfache Dialyse spricht gegen Beziehungen nach Art von Immunkörper und Komplement, auch um einen Aktivierungsprozeſs im Sinne der Enterokinase handelt es sich kaum, da das Enzym ja im ursprünglichen Leberstoff in wirksamer Form zugegen ist. Es liegt hier der bemerkenswerte erste Fall vor, wo in einem Organ ein durch Kochen zerstörbares Ferment u. ein hitzebeständiges Ko-Ferment nebeneinander vorkommen, die getrennt unwirksam u. nur vereint tätig sind. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 149—54. 2/7. [1/6.] Heidelberg. Pharmak. Inst.) NEUBERG.

M. Matthes, *Herkunft der autolytischen Fermente.* Nach vollständiger Exstirpation des Pankreas bei Hunden verschwinden in der Leber die autolytischen Fermente nicht. Die autolysierten Leberextrakte enthalten weder Albumosen, noch Peptone, wohl aber Tyrosin und Leucin. Wird Hunden das Pankreas exstirpiert und gleichzeitig der Nervus ischiadicus durchschnitten, so tritt trotzdem Degeneration der Nerven ein; dieselbe ist also nicht auf resorbiertes fettspaltendes Pankreasferment zurückzuführen. In der Darmschleimhaut von pankreaslosen Hunden ist ein die Trypsinverdauung hemmender Körper vorhanden. Fein zerschnittene und zerkleinerte Stücke von Taenia mediocannelata werden von Pepsin, nicht aber von Trypsin verdaut. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 442—50. 28/7. Jena. Med. Poliklinik.) KRÜGER.

L. Van Itallie, *Der Übergang von Heilmitteln in die Milch.* Zwecks Gewinnung von Anhaltspunkten über die Frage, welchen Einfluſs giftige, den Kühen eingegebene Medikamente auf die Beschaffenheit der Milch ausüben, wurden einer jungen Kuh Physostigmin, Pilocarpin und Morphin eingespritzt und Opium, Natriumsalicylat, Salol, Terpentinöl und Jodkalium per os eingegeben und die von der Kuh gelieferte Milch auf die Ggw. des verwandten Präparats untersucht. Nach Eingabe von KJ lieſsen sich ganz geringe Spuren J in der Milch nachweisen; in allen übrigen Fällen war ein Übergang des Präparats in die Milch nicht wahrzunehmen. (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 506—11. 4/6. Utrecht. Reichstierarzneischule.) HENLE.

Paul Hildebrandt, *Zur Lehre von der Milchbildung.* Vf. hat in zerkleinerten Kuheutern, die ein Jahr lang bei 37°, ein weiteres bei Zimmertemperatur antiseptisch autolysiert war, aufser noch nicht genügend charakterisierten Eiweiſskörpern

Tyrosin, Leucin und in A. l. Albumosen gefunden. Weiter wurde konstatiert, daſs proteolytische Vorgänge in der funktionierenden Brustdrüse viel energischer verlaufen als in der nicht funktionierenden. Diese quantitativ einwandsfrei zu beweisende Tatsache legte den Gedanken nahe, daſs von den Gestationsorganen gebildete Stoffe vielleicht eine Steigerung des chemischen Umsatzes in der Brustdrüse zur Folge habe. Die Placenta, die hierfür hauptsächlich in Betracht käme, hat jedoch keine heterolytische Wirkung (M. JACOBY) auf die Milchdrüsenbestandteile. Bemerkenswert ist, daſs durch Zusatz von verd. Essigsäure auch in der nicht secernierenden Drüse autolytische Prozesse von solcher Intensität eingeleitet werden können, daſs sie die in funktionierenden Organen übertreffen. — Bezüglich der Auslösung der Milchsekretion entwickelt der Vf. folgende Ansicht. Vom wachsenden Ei geht während der Graviditāt auf die Milchdrüse ein Wachstumsreiz aus, der die Zellen zugleich vor dem autolytischen Zerfall schützt, welcher im funktionierenden Organ offenbar erheblich statthat. Mit der Entfernung des Eies (Geburtseintritt) fällt dieser hemmende Faktor fort, und die kräftig entwickelte Drüse ist nun zur Milchsekretion befähigt, vielleicht jetzt auch im Stande, früher vom Ei beschlagnahmte Substanzen des Blutes an sich zu ziehen. Danach würde die Schwangerschaft ein die Funktionstüchtigkeit erhöhendes, die Funktionsausübung aber herabsetzendes Moment bilden. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 463—75. Straſsburg i/E. Physiolog.-chem. Inst.) NEUBERG.

Peter Bergell u. **Ferdinand Blumenthal**, *Einfluſs des Pankreas auf den Eiweiſsabbau.* Der eiweiſsfreie Harn eines Hundes, dessen Pankreas vollständig exstirpiert war, zeigte starke MILLONsche Rk. schon in der Kälte. Es gelang, aus ihm nach Erhitzen mit konz. HCl Tyrosin als Na-Salz des Dinaphtalinsulfotyrosins zu isolieren. Es ist zu beachten, daſs bei der Anwendung der Naphtalinsulfork. auf Hundeharn sich das Amid der Naphtalinsulfosäure (schon bei alkal. Rk.) ausscheiden kann, was zu Irrtümern Veranlassung geben kann. Nach Injektion von Glycylglycin erscheinen im Harne des pankreaslosen Hundes nur Spuren der Verb. wieder; der Harn eines normalen Hundes enthält unter gleichen Bedingungen auch nicht Spuren, weder von Glykokoll noch Glycylglycin. Peptonartige, aus Seide gewonnene und 10% Tyrosin enthaltende Körper, deren Tyrosin im Reagensglase leicht durch Pankreatin abgespalten wird, führen nach subkutaner Injektion bei einem pankreaslosen Hunde zu auſserordentlicher Verstärkung der MILLONschen Rk. des Harnes, während dieselbe Reaktion bei normalem Hundeharne unter sonst gleichen Bedingungen ausbleibt. (PFLÜGERs Arch. **103**. 627—31. 21/7. Berlin. I. Med. Univ.-Klinik.) KRÜGER.

Borissow, *Bedeutung der Bitterstoffe für die Verdauung.* Die Verss. wurden an Hunden ausgeführt, denen eine Magenfistel angelegt und der Ösophagus durchschnitten war, so daſs die Speisen und die mit Watte verabreichten Bitterstoffe nicht in den Magen gelangen konnten. Nach einer Scheinfütterung mit Fleisch von einer Minute Dauer secernierte der Magen durchschnittlich 101 ccm Saft in 2 Stunden; wurde vor der Scheinfütterung ein Bitterstoff (Tinct. Gentianae) verabreicht, so stieg die Sekretion in derselben Zeit auf 130,1 ccm; Chinin wirkt in ähnlicher Weise die Sekretion befördernd. Die Wirkung der Bitterstoffe tritt nur dann ein, wenn der Bitterstoff unmittelbar vor der Fütterung gereicht wird; liegt zwischen Fütterung und Darreichung des Bitterstoffs auch nur eine Spanne von 15—20 Minuten, so tritt eine Vermehrung der Sekretion nicht ein. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 363—71. 28/7. Odessa.) KRÜGER.

W. v. Moraczewski, *Über den Schwefelgehalt der Verdauungsprodukte des Kaseins.* Im Gegensatz zum Gehalt an P wird der S-Gehalt des *Paranukleins*

durch Dauer der Verdauung und Konzentration der angewandten Fll. beeinflußt, indem es stets zwischen 0,32—0,40% S schwankt. Bei der Verdauung scheint ein Teil des S verloren zu gehen, in offenen Gefäßen durch Verflüchtigung, aber auch durch intensive Verdauung selbst. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 489—99. Lemberg. Lab. f. medizin. Chemie.) NEUBERG.

G. Embden u. **H. Salomon**, *Über Alaninfütterungsversuche am pankreaslosen Hund.* Nachdem NEUBERG u. LANGSTEIN, sowie FR. KRAUS nach Fütterung von r-Alanin B. von Zucker aus Eiweiß wahrscheinlich gemacht haben, hat Vf. ähnliche Verss. am pankreaslosen Hund angestellt. Die Tiere lassen sich leicht auf konstante Zuckerausscheidung einstellen, u. nun zeigt sich nach stomachaler oder subkutaner Alaningabe ein ganz erhebliches Ansteigen des ausgeschiedenen Zuckers, z. B. von 16,0 g auf 29,3 g. Mehr als die Hälfte des verfütterten r-Alanins dienen zur Zuckerbildung, nach dem Aufhören der Alanindarreichung sinkt die Zuckerausfuhr wieder auf den ursprünglichen Wert. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **5**. 507—9. Frankfurt a/M. Städt. Krankenhaus. Abteil. von Prof. v. NOORDEN.) NEUBERG.

Julius Pohl, *Alkylsynthese nach Thioharnstoffaufnahme.* Verabreicht man Hunden, Katzen oder Kaninchen per os, subkutan oder intravenös 1—2 g Thioharnstoff, so nimmt die Exhalationsluft starken lauch- oder rettichartigen Geruch an und enthält Alkylsulfid, wahrscheinlich *Äthylsulfid*. Die Menge desselben beträgt pro 24 Stunden höchstens 3—4 mg. Der Harn der Versuchstiere enthält keinen abnormen Geruchskörper. Die B. des Alkylsulfids erfolgt im Muskelgewebe und wird durch Exstirpation beider Nieren nicht gehemmt. Rhodanammonium, schwefligsaures Na und Sulfocarbanilid erzeugen kein Alkylsulfid, dagegen entstehen erhebliche Mengen nach subkutaner Injektion von *Dimethylthioharnstoff* und *Thiosinamin*. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 341—45. 28/7. Prag. Pharm. Inst. der deutsch. Univ.) KRÜGER.

Ernst Pribram, *Physiologische Wirkungen carbocyklischer Säuren.* Zur Unters. gelangten die Na-Salze der folgenden SS.: *Benzoesäure*, *Toluylsäure*, *p-Oxybenzoesäure*, *Zimtsäure*, *Mandelsäure*, *Protokatechusäure*, *Benzoylessigsäure*, *Phtalsäure*, *Gallussäure*, *Hippursäure* und *Kampfersäure*. Die diuretische Wirkung aller dieser Salze übertrifft nach intravenöser Injektion bei Kaninchen diejenige des schwächsten anorganischen Na-Salzes, des NaCl; einige derselben, das Benzoat und das kampfersaure Salz, erreichen sogar den Effekt des stärksten anorganischen Na-Salzes, des Na_2SO_4. Bei subkutaner Darreichung zeigen sich alle organischen Salze auch dem Na_2SO_4 überlegen, offenbar weil dieses zu langsam diffundiert. Auch vom Magen aus wirken die Salze diuretisch: so ist der „diuretische Effekt", d. h. das Verhältnis der Tagesharnmenge verglichen mit der des Normaltages, für NaCl 1,2, für zimtsaures Na 2,4, für mandelsaures Na 3,8 und für hippursaures Na 3,7—4. Die organischen Salze bewirken ferner bei Kaninchen eine Zunahme der Eiweißzers.; zwischen Diurese und N-Ausscheidung besteht jedoch kein Parallelismus. Ordnet man die SS. nach ihrer diuretischen und eiweißzersetzenden Wirkung ansteigend, so ergeben sich folgende Reihen. Diurese: Phtalsäure, Toluylsäure, Benzoesäure, Mandelsäure, Hippursäure, Zimtsäure, Kampfersäure, Benzoylessigsäure. N-Zerfall: Phtalsäure, Benzoylessigsäure, Mandelsäure, Zimtsäure, Kampfersäure, Benzoesäure, Hippursäure, Toluylsäure. Die vermehrte N-Ausscheidung tritt sowohl nach subkutaner als stomachaler Darreichung der SS. oder ihrer Salze ein. Irgendwelche Beziehungen zwischen Konstitution und physiologischer Wirkung der SS. lassen sich aus den Resultaten nicht ableiten. — Die Phtalsäure wird vom Kaninchenorganismus quantitativ ausgeschieden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 372—82. 28/7. Prag. Pharm. Inst. der deutschen Univ.) KRÜGER.

K. Bürker, *Physiologische Wirkungen des Höhenklimas.* Die des öfteren wiederholte Behauptung, daſs die Höhe der ABBE-ZEISSschen Zählkammer mit Änderung des Luftdruckes schwanke, was selbstverständlich auf die Resultate der Zählungen von Einfluſs sein müſste, ist unzutreffend. — Die Gerinnungszeit des Blutes erfährt in gröſserer Höhe (1865 m) eher eine geringe Beschleunigung als eine Verzögerung, sowohl bei gesunden als bei kranken Menschen. Der Fe-Gehalt der Leber von Kaninchen, welcher in Tübingen 0,032% der Trockensubstanz betrug, stieg gleich nach Verbringung der Tiere auf 1865 m auf 0,054%, sank dann aber allmählich auf 0,36—0,25%. Der Fe-Gehalt des Blutes betrug in Tübingen 0,039%, stieg in der Höhe auf 0,44—0,43%, sank dann auf 0,037%, um schlieſslich wieder auf 0,044 bis 0,048% zu steigen. Im Fe-Gehalte der Milz von Kaninchen war keine Regelmäſsigkeit zu erkennen. (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 245—48. 16/7. [8/6.] Tübingen. Physiol. Inst) KRÜGER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Guldensteeden-Egeling, *Die Aufnahme von Blei durch Wasser.* Wenngleich man gewöhnlich annimmt, daſs die im W. enthaltenen Ca-Salze das Blei der Leitungsröhren gegen den Angriff des W. durch B. einer unl. Schicht schützen, so zeigte sich doch bei der Unters. eines stark kalkhaltigen W. aus einem gewöhnlichen Brunnen, daſs es ca. 1,5 mg Pb im Liter enthielt. Die nähere Unters. ergab, daſs dies W. hauptsächlich $CaSO_4$ und nur sehr wenig $CaCO_3$ enthielt; in Übereinstimmung mit einer Veröffentlichung von MÜLLER (J. f. pr. Ch. [2] **36**. 317; C. **87**. 1468) zeigt sich also, daſs nur die Carbonate, nicht aber die Sulfate der Erdalkalien im Stande sind, eine Schutzschicht auf Blei abzusetzen. (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 561—62. 25/6. Zeist.) HENLE.

V. Bordas, *Arsennachweis in einigen Nahrungsmitteln.* Wiederholt ist beobachtet worden, daſs Malz, bei dessen Röstung arsenhaltiges Brennmaterial verwendet worden war, As aufnahm. Infolgedessen hat Vf. einige Genuſsmittel, die im Verlaufe ihrer Herst. einem Röstprozesse unterworfen werden, und einige Nährmittel, zu deren Darst. derartige, arsenhaltige Prodd. verwendet werden könnten, auf ihren As-Gehalt hin untersucht. Er fand in 100 g technischem Glycerin: 0,03 bis 0,15 mg, in 100 g pharmazeutischem Glycerin: 0,005—0,1 mg, in 100 g pharmazeutischen Glycerophosphaten: 0,015—0,030 mg, in einem nicht pharmazeutischen Glycerophosphat: 0,025 mg, in 100 g braunem Cichorienkaffee: 0,250 mg, in 100 g blondem Cichorienkaffee: 0,1—0,3 mg, in 100 g geröstetem Malz: 0,05 mg As. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 234—36. [18/7.*].) DÜSTERBEHN.

G. H. Van der Wal, *Die Untersuchung von Butter auf Verfälschung mit anderen Fetten.* Es werden die bekannten Methoden der Butterunters. besprochen und ausgeführt, daſs eine geschickte Verfälschung der Butter mit weniger als 25% anderen Fetten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 657—68. 23/7.) HENLE.

Adolf Jolles, *Über Nährpräparate.* Vf. erörtert neben allgemeinen Ernährungsgrundsätzen die Anforderungen, welche an Präparate zu stellen sind, die das animalische Eiweiſs ganz oder zum Teil bei der Ernährung ersetzen sollen, u. schlieſst hieran eine Besprechung folgender Präparate: Plasmon, Sanatogen, Galaktogen, Eucasin, Nutrose, Dr. RIEGELs Milcheiweiſs, Eulaktol, GUTTMANNs Michnährmehl, Lactarin, Sanose, „Frisches Kaseïn“, Nährstoff Heyden, Soson, Tropon, Gluton, Sitogen, Ovos,

Mutase, Roborat, Ergon, Aleuronat puriss., Edon, Plantose, Phorxal, Alboferin, Fersan, Euprotan. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **7**. 515—31. 15/7. Wien. Technolog. Gewerbemuseum.) MACH.

H. L. Visser, *Eine neue Verfälschung von Leinkuchen.* Es wurde eine Verfälschung von Leinkuchen mit Eiweifs beobachtet. Der Nachweis geschah in der Weise, dafs das entfettete und gebeutelte Leinmehl mit einem Gemisch von A. und CCl_4 von der D. 1,35 angerührt wurde, wobei die Leinsamenteilchen zu Boden sanken, wogegen der fremde Eiweifsstoff in kleinen Stückchen an die Oberfläche kam und bei der Analyse nach KJELDAHL einen N-Gehalt von 64—70% zeigte. (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 696—97. 30/7. Nijmegen.) HENLE.

Analytische Chemie.

Just Alix und **Isidore Bay**, *Über eine häufige Fehlerquelle der Kohleanalysen.* Vff. weisen darauf hin, dafs die Kohle fast stets mehr oder weniger grofse Mengen von $CaCO_3$ enthält, die bei der Heizwertbest. als Kohlenstoff mitgerechnet würden. So fanden Vff. in einer n. Gaskohle aus dem Saint-Etienne Becken im Mittel 4,99% $CaCO_3$, entsprechend 0,56% Kohlenstoff. Diese Ziffern können sich bei einem reichlichen Kalkgehalt der Kohle noch beträchtlich erhöhen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 215—16. [18/7.*].) DÜSTERBEHN.

Moritz Kitt, *Über alkoholische Kalilauge für die Fettanalyse.* Zur Darst. einer möglichst farblosen alkoh. KOH wird nach WALLER rektifizierter A. mit Permanganat bis zur deutlichen Rotfärbung versetzt u. dann am Wasserbade destilliert. Vf. fand, dafs der ohne $KMnO_4$-Zusatz destillierte A. nach Entfernung der ersten Anteile, die durch Ätzkali gelb gefärbt wurden, eine farblose, gut haltbare alkoh. KOH ergab. Die Gelbfärbung des A. durch KOH scheint auf die Einw. des KOH auf den im A. enthaltenen Aldehyd zurückzuführen zu sein, dessen Menge im A. jedenfalls durch das $KMnO_4$ noch vermehrt wird. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 173. August.) ROTH-Breslau.

Franz Müller, *Die „Ferricyanidmethode" zur Bestimmung des Sauerstoffs im Blut ohne Blutgaspumpe.* Die von HALDANE (Journ. f. Physiology **22**. 298; **25**. 295), HÜFNER u. v. ZEYNEK (Arch. f. Anat. Phys. [HIS-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1899**. 460 und 491) gemachte Beoachtung, dafs bei der Einw. von Ferricyankalium auf Oxy- oder Kohlenoxydhämglobin O_2, resp. CO in Freiheit gesetzt wird, ist von HALDANE zu einer Best. der maximalen O_2-Kapazität des Blutes verwertet worden, da er fand, dafs die gesamte O_2- oder CO-Menge des Blutes bei der genannten Rk. in Freiheit gesetzt wird. Vf. hat durch Konstruktion eines besonderen App. (vgl. Original) erreicht, dafs nicht nur ungerinnbar gemachtes und mit Luft maximal gesättigtes Blut, sondern auch frisches, direkt der Ader entnommenes oder solches von jeder beliebigen O_2-Sättigung analysiert werden kann. Das O_2- oder CO-haltige Blut wird in einer Schüttelvorrichtung zunächst durch Zusatz von stark verdünntem NH_3 vollständig lackfarben gemacht, mit konz. Lg. von Ferricyankalium geschüttelt und das entwickelte O_2- oder CO-Gas gemessen. Parallelbestst. an defibriniertem, völlig mit Luft gesättigtem Blute ergaben gut stimmende Parallelwerte. 100 Tle. frisches Hundeblut nahmen beim Schütteln mit Luft 21,58 ccm O_2, beim Sättigen mit CO 21,68 ccm CO auf. Vergleicht man die Resultate der Ferricyanidmethode mit denen der Blutgaspumpe, so zeigen sich die maximalen Differenzen von Parallelversa. bei der ersteren Methode geringer als bei der zweiten. Die Ferricyanid-

methode liefert in der Regel Sauerstoffzahlen, die den mittels Auspumpens gewonnenen entsprechen; die Resultate bleiben aber auch öfter um 10% hinter den Angaben der Blutgaspumpe zurück. Es hängt dies vermutlich mit der individuell verschiedenen O_2-Zehrung des Blutes zusammen, welche einmal kaum bemerkbar, ein anderes Mal einen beträchtlichen Verlust an O_2 bemerkt, der von leicht oxydablen Verbb. des Blutes aufgenommen wird. Verss. an frischem, arteriellem Blute ergaben eine O_2-Sättigung desselben, welche, verglichen mit der maximalen, beim Schütteln mit Luft aufgenommenen Gasmenge 91,1—95,8% betrugt. (PFLÜGERs Arch. **103**. 541—80. 21/7. Berlin. Tierphysiol. Inst. der Kgl. landwirtsch. Hochschule.) KRÜGER.

G. Gallo, *Neue Bestimmung des Tellurs auf elektrolytischem Wege.* Die Methode von PELLINI (Gaz. chim. ital. **34**. I. 128; C. **1904**. I. 1294) liefert keine zuverlässigen Zahlen, besonders wenn es sich um gröfsere Mengen Tellur handelt. Vf. empfiehlt, folgendermafsen zu verfahren: Das reine, zweimal im Vakuum destillierte Tellur wird in der CLASSENschen Schale mit matter Oberfläche abgewogen u. mit 10 ccm kons. H_2SO_4 schwach bis zum Verschwinden der Rotfärbung u. zum Auftreten von weifsen Dämpfen erwärmt. Dabei löst sich Tellur unter B. von telluriger S. Nach dem Abkühlen fügt man zur weifsen M. vorsichtig zunächst einige ccm von gekochtem, im CO_2-Strom abgekühltem W., darauf 100—150 ccm einer ebenfalls gekochten und im CO_2-Strom erkalteten 10%igen Natrium- oder Kaliumpyrophosphatlsg. Nach langsamem Erhitzen unter Umrühren bis auf etwa 60—62° wird bei dieser konstant zu erhaltenden Temperatur unter Anwendung eines spiralförmig gewundenen Platindrahts als Anode mit ND_{100} = 0,025 Amp. und einer Potentialdifferenz an den Elektroden von 1,8—2 Volt elektrolysiert. Das verdampfende W. wird zweckmäfsig automatisch mit ebensolchem W. wieder ergänzt, so dafs über der Schale stets eine inerte Atmosphäre vorhanden ist. Das Ende der Elektrolyse erkennt Vf. wie PELLINI an der nicht mehr auftretenden Bräunung beim Erhitzen von 1—2 ccm der Fl. nach Zusatz von einigen Tropfen HCl und etwas $SnCl_2$.

Die Ggw. von Natriumpyrophosphat wirkt bei dieser Rk. nicht störend. Nach beendeter Elektrolyse wäscht man zunächst, ohne den Strom zu unterbrechen, mit luftfreiem W. oder besser mit SO_2-Lsg., wiederholt nach Abstellen des Stromes noch das Waschen, zuletzt zweimal mit absolutem A., trocknet die Schale 10 Minuten bei 100° u. wägt sie nach zweistündigem Stehen im Vakuumexsikkator. Mit dieser Methode, die in fünf Verss. Differenzen von 0 bis 0,0006 g ergab, lassen sich in der Stunde etwa 25 mg Tellur niederschlagen, in 17 Stdn. erhielt Vf. 0,4030 g; die Ndd. lassen sich durch HNO_3 leicht von der Schale entfernen. Die Rolle des Pyrophosphats ist noch nicht aufgeklärt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 713 bis 717. 15/6.* Rom. Lab. Chim. applic. ai materiali da costruzione R. scuola per gli ingegneri.) ROTH-Breslau.

G. Bailhache, *Über die volumetrische Bestimmung des Salpeterstickstoffs durch Eisenoxydulsulfat.* Bisher arbeitete man in einem 250 ccm-Kolben, dessen Kautschukstopfen einen bis nahe auf den Boden des Kolbens reichenden Tropftrichter und ein mit dem Stopfen endigendes, 5—6 cm langes, am oberen Ende fein ausgezogenes Glasrohr trug. Bei längerer Kochdauer kam es nun vor, dafs die Fl. sich so weit kons., dafs Ferrisulfat auskristallisierte. Um diesen Übelstand zu beseitigen, hat Vf. das ausgezogene Röhrchen durch eine gläserne Kühlschlange ersetzt, die sich in 5 Windungen um die Trichterröhre legt. An das obere Ende der letzten Windung ist ein 3—4 mm weites Röhrchen angeschmolzen, welches nach einer scharfen Biegung 7—8 cm an der Schlange herabläuft und, von neuem aufsteigend, in eine kleine Trichterkugel endigt, in der sich etwas Hg befindet.

Während das Gas aus dieser Trichteröffnung leicht zu entweichen vermag, kann umgekehrt Luft nur dann eindringen, wenn sich im Kolben ein Vakuum von mehr als 70 mm bilden sollte. Ferner kann eine Konzentration der Fl. während des Kochens nicht mehr eintreten.

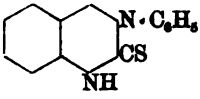
Man bringt in den im Sandbade stehenden Kolben 50 ccm titrierter Ferrosulfatlsg. (110 g $FeSO_4$, 75 ccm konz. H_2SO_4, W. ad 1000 ccm) und 30 ccm H_2SO_4, setzt den Stopfen mit Tropftrichter und Kühlschlange auf und läfst, während die Fl. zum Sieden gebracht wird, durch den Tropftrichter langsam 20 ccm gesättigter $NaHCO_3$-Lsg. in den Kolben einfliefsen. Hierauf bringt man 10 ccm der zu untersuchenden Nitratlsg. in den Kolben, schliefst den Hahn, bevor der Trichter völlig leer gelaufen ist, und spült den App. zweimal mit je 5 ccm $NaHCO_3$-Lsg. nach. Nach beendigter Gasentw. füllt man den Kolben mit sd. destillierten W. an, läfst erkalten, ergänzt das Volumen u. titriert 200 ccm mittels einer 1,785%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. — Das Verf. ist besonders geeignet für die Unters. von Salpeter u. Dünger. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 843—46. 20/7.) DÜSTERBEHN.

T. C. N. Broeksmit, *Untersuchung einiger Gemische auf Citronensäure.* Die kürzlich (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 401; C. **1904**. I. 1671) beschriebene Methode hat sich mit Erfolg zum Nachweis von Citronensäure in Migränin, in Milch, im Saft von Citrus Aurantium und in Tamarinde verwenden lassen. (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 611—13. 9/7.) HENLE.

E. C. Van Leersum, *Die Verwendbarkeit der Orcinprobe von Bial zum Nachweis der Glucuronsäure.* Im Einklang mit PAUL MAYER und BRAT kommt Vf. zu dem Resultat, dafs ein Zusatz von $FeCl_3$ nach BIAL bei Anstellung der Orcinprobe zu vermeiden ist, da so auch Glucose, nicht nur Glucuronsäure und die Pentosen, die typische Spektralrk. geben. Durch Dest. von Traubenzucker mit OBERMEYERschem Reagens (HCl + etwas $FeCl_3$) hat Vf. Furfurol erhalten und als p-Nitrophenylhydrazon (F. 122—124°) identifiziert. (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 5. 510—12. Amsterdam. Lab. Pathologikum d. Univ.) NEUBERG.

Fr. Kutscher und **Otori**, *Nachweis des Guanidins unter den bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehenden Körpern.* Bei der Selbstverdauung des Pankreas entsteht Guanidin. Dasselbe findet sich in der durch $AgNO_3$ u. $Ba(OH)_2$ erhaltene Histidin-Argininfraktion und wird nach Beseitigung des Arginins durch Pikrolonsäure als Pikrat abgeschieden. Die Fällung des Guanidins durch $AgNO_3$ + $Ba(OH)_2$ ist vollständig. (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 248—51. 16/7. [12/6.] Marburg. Physiol. Inst. der Univ.) KRÜGER.

P. Freundler, *Über den Nachweis von Anthranilsäuremethylester und einigen seiner Derivate.* Vf. versuchte zunächst, den Anthranilsäuremethylester durch dessen Pikrat, $C_{14}H_{12}O_9N_4$, gelbe Nadeln, F. 103,5—104°, zl. in A., zu charakterisieren, doch ist diese Verb. wegen ihrer zu grofsen Löslichkeit dafür wenig geeignet. Dagegen erfüllt das durch 2—3-stündiges Erhitzen von äquimolekularen Mengen Ester und Phenylisosulfocyanat auf dem Wasserbade entstehende *2-Thio-3-(N-)phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin* (Formel nebenst.; vergl. MAC COY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1688; C. **97**. II. 412), F. oberhalb 300°, sublimiert bereits bei 160—170°, diesen Zweck. Man erhitzt das fragliche Prod. 3—4 Stdn. mit einem geringen Überschufs von Isosulfocyanat auf 100—120°, setzt dann etwas A. zu, erhitzt einige Zeit zum Sieden, läfst erkalten, saugt ab u. trocknet bei 100—120°. Ausbeute ca. 98%. — Bei der Wieder-



holung der Versuche von SCHMIDT (J. f. pr. Chem. [2] **36**. 374; C. **87**. 1495), welcher durch Erhitzen von Isatosäureanhydrid mit Methylalkohol im Rohr auf 150° Anthranilsäuremethylester erhalten haben will, fand Vf. mit Hilfe des eben beschriebenen Nachweises, daſs bei dieser Rk. etwa 28% Anthranilsäuremethylester entstehen. — *Isatosäureanhydrid*, $C_9H_5O_3N$, F. 252—253° (korr.) unter Zers., und nicht 240°. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 882—84. 20/7. Paris. Lab. f. angew. Chem.) DÜSTERBEHN.

B. Reinbold, *Die Molisch-Udránszkysche α-Naphtolschwefelsäurereaktion*. Die α-Naphtolschwefelsäurereaktion auf Furfurol ist am schärften, wenn 1 ccm der Furfurollsg. zunächst unter Kühlung mit 2 ccm konz. H_2SO_4 gemischt, nachher mit einer Spur kristallinischen α-Naphtols oder 0,1 ccm einer 1%igen wss. α-Naphtol-Na-Lsg. versetzt und dann auf 50—70° erhitzt wird. Auf Traubenzuckerlsgg. wird die Rk. in gleicher Weise angestellt, nur muſs die Temperatur auf 135—140° gesteigert werden. Der bekannte blaue Ton der Traubenzuckerrk. ist auf die B. einer flüchtigen, nicht sauren Verb. zurückzuführen, welche vor dem Furfurol bei der Einw. von H_2SO_4 auf Traubenzucker entsteht. Erhitzt man das Gemisch der Traubenzuckerlsg. mit H_2SO_4 vor dem Zusatz von α-Naphtol 1—1½ Stdn. auf 80°, so fallen die Furfurol- u. die Traubenzuckerrk. in der Farbe gleich aus (himbeerrot bis rubinrot). (PFLÜGERs Arch. **103**. 581—617. 21/7. Kolozsvár. Physiol. Inst. der Kgl. ung. Franz Joseph-Univ.) KRÜGER.

E. Wörner, *Über Alkaloidreaktionen*. Vf. führt aus, daſs es sich bei dem von REICHARD (S. 369) beschriebenen neuen Morphinreagens (Formaldoxim und H_2SO_4) lediglich um den bekannten MARQUISschen Morphinnachweis mittels Formaldehyd und H_2SO_4 handle. (Pharm. Zeitung **49**. 628. 27/7. Lab. d. Firma J. D. RIEDEL, Berlin.) DÜSTERBEHN.

Thomas L. Osborne und **Isaak F. Harris**, *Über die Tryptophanreaktion verschiedener Proteïne*. (Z. f. anal. Ch. **43**. 376—78. 5/7. — C. **1903**. II. 910.) VOLLAND.

F. Reiss, *Anweisung zur schnellen und sicheren Begutachtung der Milch*. (Vgl. S. 618.) Vf. erläutert die nachfolgenden 5 Bestst., welche nach seiner Ansicht eine schnelle und sichere Begutachtung der Milch ermöglichen. 1. Best. der D^{15}. der Milch mittels des Laktodensimeters. — 2. Best. der D. des Serums mittels der WESTPHALschen Wage oder des Pyknometers. — 3. Best. des Fettes nach der FRITZMANNschen Modifikation der GERBERschen Methode. — 4. Best. der Trockensubstanz. — 5. Nitratrk. durch Unterschichten der abgekühlten Milch mit einer k. 0,02%ig. p-Diphenylaminschwefelsäurelsg. (Pharm. Zeitung **49**. 628—29. 27/7. Berlin.) DÜSTERBEHN.

E. Rudeck, *Kolorimetrische Harnzuckerbestimmung und Eiweiſsmessung*. Zur Zuckerbest. braucht man: 1. eine Kohlemischung aus 10 Tln. Bleiweiſs u. 90 Tln. säurefreier Tierkohle, — 2. eine Bismutlsg., hergestellt durch Digerieren einer Lsg. von 4 g Natriumkaliumtartrat in 100 g 10%ig. Natronlauge mit 2,5 g Bismutsubnitrat auf dem Wasserbade u. Filtrieren der Fl., — 3. 10%ig. Kalilauge, — 4. graduierte Reagensgläser, die bei ⅛, 1, 1½ und 2 Vol. mit 1, 2, 3 und 4 markiert sind, — 5. eine aus 8 Farbentönen von Hellgelb bis tief Dunkelgelb bestehende Farbenskala, entsprechend 0, 0,5, 1, 1,25, 1,5, 2, 2,5, und 3% Zucker, — 6. einen Mattglasstreifen. — Zur Ausführung der qualitativen Zuckerprobe füllt man das Reagensglas bis zur Marke 1 mit Bismutlsg., bis zur Marke 2 mit zuvor durch Schütteln mit der Kohlemischung entfärbtem und S-frei gemachtem Harn und kocht einmal

auf. Bei 0,2% Zucker wird die Färbung dunkelgelb, bei 0,4% nach 1—2 Min. grauschwarz, kaum durchsichtig, bei über 0,5% Zucker nach wenigen Sekunden schwarz undurchsichtig sein. — Die quantitative Zuckerbest. wird in der Weise ausgeführt, daſs man in das Reagensglas Kalilauge bis zur Marke 2 und filtrierten Harn bis zur Marke 4 einfüllt, umschüttelt, einmal von oben nach unten aufkocht und mit der Farbenskala unter Zuhilfenahme des Mattglasstreifens vergleicht. Event. ist der Harn zuvor zu verdünnen. Vorherige Entfernung von Eiweiſs ist nur bei alten, in Zers. begriffenen Harnen nötig.

Zwecks Messung von Harneiweiſs füllt man das Reagensglas bis zur Marke 1 mit einer Lsg. von je 5 g Citronensäure und Abrastol in 90 g W., gibt bis zur Marke 4 unfiltrierten Harn hinzu u. läſst das Gläschen verkorkt wagerecht 2 Min. lang, ohne umzuschütteln, liegen. Dann bringt man das Glas in die senkrechte Lage, läſst 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und miſst mit Hilfe einer besonderen Skala die Höhe des Nd. und damit die Eiweiſsprozente ab. (Pharm. Zeitung **49**. 653. 3/8. Breslau.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

L. Weeda, *Reinigung von Trinkwasser durch Natursteinfilter System „Derigs“.* Verss. betreffend die Anwendung von Natursteinfiltern zur Reinigung von Trinkwasser haben ergeben, daſs dieselben schneller filtrieren als die gewöhnlichen Sandfilter, und daſs das von ihnen gelieferte W. dem von Sandfiltern gelieferten an Qualität überlegen ist. (Chemisch Weekblad **1**. 587—96. 25/6. Rotterdam.) HENLE.

Umberto Paoli, *Anwendung der Galvanoplastik für nichtleitende Gegenstände.* Um nichtleitende Gegenstände auf galvanischem Wege mit Metall zu überziehen, kann man wie folgt verfahren. Man bedeckt das durch Eintauchen in geschmolzenes Stearin undurchdringbar gemachte Objekt mit einer dünnen Firnisschicht, läſst trocknen, trägt mittels eines Pinsels eine feine Metallschicht auf (am geeignetsten ist ein auf chemischem Wege niedergeschlagenes Gemisch von Cu, Zn, Sn und etwas Fe), bringt zunächst in ein Bad, das auf 100 l W. 20 kg $CuSO_4$ und 1 kg H_2SO_4 enthält (Spannung 3—$1^1/_2$ Volt), wäscht mittels k., schwach alkal. W. und unterwirft den Gegenstand nun der Einw. eines zweiten galvanoplastischen Bades, bis er das Metall in gewünschter Dicke aufgenommen hat. Zum Schluſs wird mit lauwarmem und sodann mit k. W. gewaschen, getrocknet und auf mechanischem Wege poliert. (Chemisch Weekblad **1**. 505—11. 21/5. Gent.) HENLE.

L. Balbiano, *Über die Theorie des Verseifungsprozesses.* Die bisher gefundenen Tatsachen, daſs die Ölsäure beim Erhitzen an der Luft sich oxydiert und eine Acetylzahl gibt, daſs die Äther der SS. des Leinöls sehr oxydierbar sind u. Acetylzahlen liefern, daſs die oxydierten Öle Triglyceride von Ölsäuren ergeben, und daſs im Rückstand der partiellen Verseifung von Tribenzoin sich nur Tribenzoin findet, lassen nach Vf. nur den Schluſs zu, daſs die von LEWKOWITSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 884; C. **1904**. I. 1039) gefundene erhöhte Acetylzahl im Rückstand der partiellen Verseifung nur durch die B. von Glyceriden von Oxysäuren in diesem Rückstand zu erklären ist, aber nicht durch die Annahme von Di- und Monoglyceriden, wie es LEWKOWITSCH tut. (Gaz. chim. ital. **34**. II. 55—56. 25/7. [März.] Rom.) ROTH-Breslau.

P. Heermann, *Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse. VI. Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären Metallbeizung.* (Vgl. C. **1904**. I. 1303.) Die primäre Metallbeizung ist dadurch charakterisiert, daſs die Faser durch

bloßes Eintauchen in eine Beizfl. Beize aus der Fl. aufnimmt u. waschecht festhält; die Fasern, die hierzu befähigt sind, spielen hierbei unzweifelhaft eine positive Rolle u. entwickeln eine inviduelle Tätigkeit. Zur Erklärung der primären Metallbeizung waren bisher verschiedene Theorien aufgestellt worden, welche vom Vf. einer kritischen Besprechung unterzogen werden. Nach der „Imprägnationstheorie“ wird die Faser mit der Beize rein mechanisch durchtränkt, und bei der nachfolgenden Waschung wird die Beize in S. und basisches Salz (event. Metallhydrat) hydrolytisch gespalten; letzteres wird zu einem bestimmten Teile von der Faser festgehalten. Gegen diese Theorie ist folgendes anzuführen: I. Es wäre nicht einzusehen, weshalb sich die verschiedenen Fasern verschieden verhalten. II. Die abgelagerte Beize müßte vornehmlich auf der Oberfläche der Faser zu finden sein, und bei starker Anreicherung der Beize der äußere Habitus der Faser stark verändert erscheinen. III. Es dürfte die Beizdauer, Beiztemperatur, Konzentration und Basizität der Beize nicht die Rolle spielen, wie tatsächlich der Fall. IV. Es müßte die Beizfähigkeit einer Beize proportional sein ihrer hydrolytischen Spaltbarkeit. V. Es müßte das Quantum der mechanisch anhaftenden (nicht ausgepreßten oder ausgeschleuderten) überschüssigen Beize von Einfluß sein auf die Menge fixierter Beize. VI. Es dürfte keine Abnahme des Beizgehaltes in der Beizfl. stattfinden. VII. Es dürfte keine Temperaturerhöhung während des Beizprozesses stattfinden. — Nach der „metallorganischen Theorie“ soll die primäre Beizung auf einer molekularen Attraktion zwischen Faser und Beize beruhen, welche zur B. einer etwa salzartigen Verb. zwischen Faser und Metall führt. Gegen diese Theorie spricht der oben sub III. aufgeführte wesentliche Einfluß der Konzentration auf das Zustandekommen der Beizung u. ferner die folgenden Momente: VIII. Die allgemeinen Tatsachen u. Erfahrungen über das Zustandekommen metallorganischer Verbb. widersprechen dem Vorgange des Beizens und dem chemisch indifferenten Verhalten der Fasern. IX. Es müßte die Beize unablöslich mit der Faser fixiert werden, und die fixierte Beize dürfte nicht fähig sein, Kombinationen mit weiteren Agenzien einzugehen. X. Das Beizbad müßte nach der Beizung einen Säureüberschuß aufweisen, wenn nicht die gesamte S. ebenfalls in den Bestand der metallorganischen Verb. überginge. — Nach der Wittschen Lösungtheorie wäre die Beizung auf das überwiegende Lösungsvermögen der Faser gegenüber dem W. zurückzuführen. Hiergegen sind die Einwände III., VIII. u. X. anzuführen. — Nach der katalytischen Theorie endlich käme der Faser die katalytische Kraft zu, die hydrolytische Spaltung der Beize unter gewissen Umständen ungeheuer zu erhöhen. Es würde danach zum Teil während des Beizens schon, zum Teil während der Waschoperation diese Spaltung vor sich gehen, wobei dann S. abfließt und basisches Salz von der Faser zurückgehalten wird. Dieser Theorie widersprechen eigentlich keine experimentell festgestellten Tatsachen und wissenschaftlichen Begriffe; sie kann deshalb noch als möglich angesehen werden. Wesentlich ungezwungener erscheint dem Vf. eine von ihm neu aufgestellte ionetische Beiztheorie. Danach ist der Beizungsprozeß aufzufassen als eine infolge der vorwiegenden Elektroaffinität der Faser (gegenüber derjenigen der Beizkationen) und der Dissociation der Beize (begünstigt vielleicht durch die katalytische Kraft der Faser oder der Beizenkationen) entstandene elektrolytische Niederschlagung gewisser Ionenkomplexe.

Die oben unter Nr. I. bis X. aufgeführten Einwendungen gegen die älteren Beiztheorien werden vom Vf. auf Grund seiner zum Teil früher publizierten Experimentalunterss. eingehend erläutert. Von neuen experimentellen Ergebnissen sind die folgenden zu nennen. Ad V: Es ließ sich nachweisen, daß die mechanisch anhaftende überschüssige Beize keinen nachweisbaren Einfluß auf das Quantum fixierter Beize hat. Verschiedene Stränge Seide, die in einem gemeinsamen

Behälter gebeizt waren, wurden danach verschieden stark ausgedrückt, zeigten aber nach dem Waschen und Trocknen dieselbe Gewichtszunahme. Ad VI: Vielfach nicht bekannt ist, daſs die Beizfl. durch den Beizprozeſs einen Rückgang des spezifischen Gewichts erfährt. Man kann sich davon überzeugen, indem man einer Probe der Beizlsg. einerseits so viel W. zusetzt, wie das Fasermaterial W. enthält, und in einer zweiten Probe der Beizlsg. regulär beizt u. dann die spez. Gewichte der beiden Lsgg. vergleicht. Ad VII.: Wie der Vf. beobachtet hat, steigt die Temperatur der Beizfl. nach dem Einbringen der Faser in wenigen Sekunden an, bis sie nach einigen Minuten den Höhepunkt erreicht; auf diesem bleibt sie längere Zeit konstant und geht dann allmählich auf den Ausgangspunkt zurück. Aus der Tatsache der Temperaturerhöhung geht hervor, daſs während des Beizens ein innerer Prozeſs sich abspielt. Nach Ansicht des Vfs. dürfte hier ein Beispiel einer Entionisierung vorliegen. Wie beim Auflösen von Salzen in W. und bei der gleichzeitigen B. von Ionen, der Ionisierung, Wärme verloren geht, wird hier, in entgegengesetzter Richtung bei der Aufhebung der Ionen, der Entionisierung, Wärme erzeugt. Die elektrisch entladenen Ionen oder Ionenkomplexe der Beize bilden nunmehr gewöhnlich Atomkomplexe, die als solche nicht frei existieren können u. sich im Entstehungsmomente sich an die Fasern klammern, sich in die Faser fixieren. Durch nachträgliches Waschen wird die unfixierbare S., soweit sie nicht als basisches Salz in dem fixierten Atomkomplex gebunden ist, entfernt, während das basische Salz oder Metallhydrat in der Faser zurückbleibt. Ad IX.: Der Vf. hat sich überzeugt, daſs die gewöhnlichen, primär fixierten Beizen (Eisen-, Chrom- und Tonbeize) sich sämtlich aus ihrer festesten Fixation mittels verd. HCl ablösen lassen. Zinnbeize löst sich in HCl schwieriger, dagegen leicht in verd. Fluſssäure. Durch besondere Verss. zeigt der Vf., daſs sich die Zinnbeize in ihrem ersten Fixationsstadium in einer sehr lockeren Bindung mit der Faser befindet und schon durch verd. k. HCl nahezu völlig wieder in Lsg. gebracht wird. Hieraus folgt, daſs durch das Beizen eine Rk. eingeleitet wird, die erst durch das nachträgliche Waschen und Trocknen zu Ende geführt wird, daſs also zwei Phasen zu unterscheiden sind. Auch diese Erscheinungen widersprechen der metallorganischen Theorie. Ad X.: Durch fortgesetzte Unters. der Beizbäder im Groſsbetriebe hat der Vf. festgestellt, daſs in den Bädern keine Anreicherung an S. zu beobachten ist. Die von verschiedenen Autoren vertretene gegenteilige Ansicht ist irrig.

Massenwirkungserscheinungen. Wie der Vf. gefunden hat, ist das Mengenverhältnis von Beize zum Fasermaterial nicht ohne Einfluſs. Vielmehr wird bei gröſserem Beizenüberschuſs auch eine gröſsere Beizenzahl erhalten.

Nach der ionetischen Theorie läſst sich für den Beizprozeſs die folgende Erklärung geben. Es gibt Fasern von geringerer und höherer Elektroaffinität, ebenso Beizen von geringerer und höherer elektrolytischer Dissociation. Die Affinität einer Beize zu einer Faser erreicht ihren Höhepunkt, wenn die gröſste Dissociation der Beize mit der gröſsten Differenz zwischen den Elektroaffinitäten der Beizenionen und der Faser zusammentrifft. Die elektroaffinere Faser entladet successive die bereits vorhandenen, weniger elektroaffinen Ionen oder Ionenkomplexe der Beize. Die so entladenen Ionenkomplexe lagern sich im Entstehungszustande in der Faser gleichmäſsig ab und werden zunächst labil mitsamt der Säure fixiert. Beim Waschen wird die der Beize zugehörige Säure zum gröſsten Teil entfernt und die herausgezogene Base waschecht fixiert. Hierbei scheint noch ein weiterer Teil Base fixiert zu werden, sei es durch bloſse hydrolytische Spaltung oder wahrscheinlicher durch katalytische Wirkung der schon in feinster Form niedergeschlagenen metallischen Beize. Durch Alkali, Trocknen, Dämpfen etc. kann die gesamte S.

der Faser entzogen werden unter Zurücklassung von freiem, schwerlöslichem Metalloxyd oder Oxydhydrat. (Färberzeitung **15**. 165—70. [1/6.] 183—88. [15/6.] 197—200. [1/7.] 214—19. [15/7.].) PRAGER.

F. Pollak, *Die substantiven Schwefelfarbstoffe.* (Vgl. C. **1900**. II. 1041; **1902**. I. 285.) Der Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der seit 1901 auf dem Gebiete der Schwefelfarbstoffe bekannt gewordenen Beobachtungen. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 233—37. [1/7.]. 253—58. [15/7.] Berlin.) PRAGER.

R. Gnehm, *Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu chargierter Seide.* (Vgl. C. **1903**. II. 155.) Schon bei den früheren Verss. des Vfs. zeigte sich, dafs die *Kieselfluorwasserstoffsäure* chargierter *Seide* den Chargegehalt nicht ganz so energisch zu entziehen pflegt wie Flufssäure. Bei der Fortsetzung der Unters. (in Gemeinschaft mit **W. Dürsteler**) wurden nun bei einer Seide, deren Ursprung, Titer und Chargierungsart dem Vf. bekannt ist, folgende Tatsachen beobachtet: 1. Das Abziehen mit Kieselfluorwasserstoffsäure hat bei dieser Seide keinen durchschlagenden Erfolg; es gelingt je nach Umständen ca. 20—65%, nie aber die ganze Menge der der Charge zu entfernen. 2. Scheinbar unbedeutende Änderungen in der Versuchsanordnung, z. B. Trocknen der Seide von einer neuen Säurebehandlung, haben auf die Intensität der Wirkung einen ganz erheblichen Einfluſs. 3. Die gewöhnliche (Zinnphosphatsilikat-)Charge scheint sich anders zu verhalten als ein tonerdehaltiges Erzeugnis.

Eine Erklärung für diese befremdende Erscheinung kann noch nicht gegeben werden. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 258—59. 27/6. [15/7.] Zürich. Polytechnikum.) PRAGER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12e. Nr. 153575 vom 23/11. 1902. [25/7. 1904].

A. Verley, Neuilly sur Seine, *Verfahren zur Darstellung der Cyklocitrylidenessigsäure und deren Derivate.* Die Citrylidenessigsäure, ihre Ester und ihr Nitril konnten bisher nicht mit den für die Umlagerung des Pseudojonons in cyklische Verbb. benutzten Mitteln umgelagert werden. Auch die bereits für die Invertierung von Citralderivaten (Patentschrift 124228; C. **1901**. II. 1102) vorgeschlagene Anwendung konz. SS. führt wegen eintretender Harzbildung in der bisher benutzten Weise nicht zum Ziel, während verd. SS. wirkungslos sind. Es wurde nun gefunden, dafs diese bisher vergeblich versuchte Umwandlung unter Anwendung von Phosphorsäure, vorteilhaft sirupöser Phosphorsäure, die 6—8% Schwefelsäure von etwa 60° Bé. enthält, gelingt; man hält die Temperatur vorteilhaft auf 35°. Die *Cyklocytrylidenessigsäure* bildet einen dicken Sirup, der nach einiger Zeit, z. B. beim Aufbewahren nach einigen Monaten, kristallisiert. Die S. ist geruchlos. Die Ester der S. und das Nitril der Cyklocitrylidenessigsäure werden in der gleichen Weise wie die Cyklocitrylidenessigsäure dargestellt. Der Methylester der Cyklocitrylidenessigsäure wird aus dem bisher noch nicht beschriebenen Methylester der Citrylidenessigsäure, $C_{13}H_{20}O_2$, der nach der von VERLEY (Bull. Soc. Chim. Paris **21**. [1899] 4157) angegebenen, allgemeinen Methode durch Einw. von gleichen Molekülen saurem Malonsäuremethylester, Pyridin und Citral bei 100° erhalten wird

(Kp_{16}. 133°), gewonnen. Der Methylester der Cyklocitrylidenessigsäure ist eine farblose Fl. von angenehmem Resedageruch (Kp_{17}. 138°). Der Äthylester der Cyklocitrylidenessigsäure, $C_{14}H_{22}O_2$, siedet bei 141° unter 17 mm Druck und besitzt Veilchengeruch. Das Nitril der Cyklocitrilydenessigsäure ist eine hellgelbe Fl., welche bei 141° unter 17 mm Druck siedet. Der sehr kräftige Geruch erinnert etwas an den Geruch von Jonon. Die homologen Ester stellen gleichfalls farblose Fll. von Blumengeruch dar. Die S. kann nach den üblichen Methoden verestert werden, andererseits entsteht aus den Estern oder dem Nitril durch Verseifung die Cyklocitrylidenessigsäure.

Kl. 12o. Nr. 153576 vom 25/2. 1903. [25/7. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung der Glykolsäureanilid-o-carbonsäure.* Es wurde gefunden, daſs beim Zusammenschmelzen eines molekularen Gemenges von Anthranilsäure und Glykolid Glykolsäureanilid-o-carbonsäure entsteht im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO\\|\\CH_2\end{matrix}>O = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot OH\\NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH\end{matrix}.$$

Die Rk. verläuft also in analoger Weise wie bei der bekannten Darst. von Glykolsäureanilid aus Glykolid u. Anilin. An Stelle des Glykolids kann auch die äquivalente Menge Glykolsäure zur Anwendung kommen. Die *Glykolsäureanilid-o-carbonsäure* schm. bei 167°, sie ist ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, wl. in k., reichlich in h. W. Gemäſs ihrer Konstitution zerfällt sie beim anhaltenden Erwärmen mit verd. Ätzalkalilsgg. oder mit verd. Mineralsäuren in Glykolsäure u. Anthranilsäure. Die Glykolsäureanilid-o-carbonsäure ist von hoher technischer Bedeutung für die Darst. von Farbstoffen, isbesondere von Indigo: sie liefert nämlich in der Alkalischmelze einen Indigoleukokörper.

Kl. 12o. Nr. 153860 vom 11/6. 1903. [26/7. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 148669 vom 18/12. 1901; vgl. C. **1904**. I. 411.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Methylen-m-nitrohippursäure.* Gemäſs dem Hauptpatent wird die therapeutisch wertvolle Methylenhippursäure durch Einw. von Formaldehyd auf Hippursäure hergestellt. In analoger Weise gelangt man zur *Methylen-m-nitrohippursäure* durch Einw. der üblichen Methylenierungsmittel auf die SCHWANERTsche m-Nitrohippursäure. Die Methylen-m-nitrohippursäure stellt ein gelblichweiſses Pulver vom F. 165° dar. Sie ist unl. in W., Ä. und PAe., l. in h. A., Bzl., Chlf. und Essigäther. Die Methylen-m-nitrohippursäure hat eine analoge Zus. wie die gemäſs dem Hauptpatent darstellbare Methylenhippursäure und spaltet auch leicht Formaldehyd ab.

Kl. 12o. Nr. 153924 vom 10/11. 1901. [19/7. 1904].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem Kampfen.* Die Darst. von chlorfreiem, festem *Kampfen* beruht auf der Einw. von Alkalien oder Ammoniak auf Pinenchlorhydrat in wss. Lsg. unter Anwendung von Alkalisalzen höherer Fettsäuren, insbesondere von Seifen jeglicher Art, als Lösungsmittel. Bei Ggw. solcher Substanzen vollzieht sich der Einwirkungsprozeſs der Basen auf das Pinenchlorhydrat schon in wss. Lsg. in äuſserst glatter Weise. Bei der bekannten Darst. von Kampfen durch Erhitzen von Pinenchlorhydrat mit trockener, gepulverter Seife kann man zwar auch ein chlorfreies Prod. gewinnen, es ist aber die Anwendung eines groſsen Überschusses

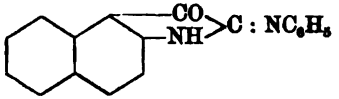
von gepulverter Seife erforderlich, während bei dem vorliegenden Verf. schon die Anwendung eines halben Moleküls, bezogen auf Pinenchlorhydrat, genügt.

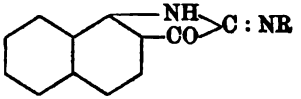
Kl. 12p. Nr. 153418 vom 19/12. 1902. [25/7. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 152019 vom 9/11. 1902; C. **1904**. II. 71.)

Camille Dreyfus und **Henry Dreyfus**, Basel (Schweiz), *Verfahren zur Darstellung von Derivaten des α- und β-Naphtisatins.* Das Hauptpatent betrifft ein Verf. zur Darst. von Naphtaliden der Naphtisatine aus den entsprechenden Hydrocyancarbodinaphtylimiden. In weiterer Verfolgung der Rk. wurde nun gefunden, daſs sich auch in derselben Weise die α-Anilide und Toluidide der Naphtisatine darstellen lassen. Zu diesem Zwecke trägt man die gemischten Hydrocyancarbodiarylimide wie: Hydrocyancarbo-α-naphtyl-β-naphtylimid, Hydrocyancarbo-α- und -β-naphtylanilide, Hydrocyancarbo-α- und -β-naphtyltolylimide in die erwärmte Schwefelsäure ein.

Die aus diesen Hydrocyancarbodiarylimiden dargestellten, gemischten, α-substituierten Isatinderivate zeichnen sich dadurch aus, daſs ihre alkoh. Lsgg. mit Alkalien intensive blaue bis grüne Färbungen geben, ferner lassen sie sich durch geeignete Reduktionsmittel, wie Kaliumsulfhydrat und Schwefel oder Schwefelammonium in Naphtalinindigofarbstoffe überführen. Die B. der α-Isatinderivate aus den entsprechenden Hydrocyancarbodiarylimiden läſst sich so erklären, daſs intermediär die betreffenden Säureamide entstehen, bei welchen dann unter Ammoniakabspaltung der Ringschluſs erfolgt.

Die Patentschrift enthält ein ausführliches Beispiel für die Überführung von *Hydrocyancarbo-β-naphtylphenylimid* in das *α-Anilid des β-Naphtisatins* (I.), einen rotbraun gefärbten Körper, l. in A. und Bzl., der in üblicher Weise sich in *β-Naphtalinindigo* überführen läſst. Die α-Naphtisatinderivate (II.) liefern

I. 

II. 

α-Naphtalinindigo. Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Hydrocyancarbodiarylimide können nach dem im Hauptpatent erwähnten Verf. aus den entsprechenden Thioharnstoffen dargestellt werden und haben wahrscheinlich die Konstitution: $\frac{R_1}{R_2}$>C·CN, wobei R_1 ersetzt ist durch den α- oder β-Naphtylaminrest, während R_2 ersetzt wird durch die Radikale β-Naphtylamin, Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin. Diese Hydrocyancarbodiarylimide besitzen folgende FF.: Hydrocyancarbo-β-naphtylphenylimid etwa 146°, Hydrocyancarbo-β-naphtyl-o-tolylimid etwa 106°, Hydrocyancarbo-β-naphtyl-p-tolylimid etwa 129°, Hydrocyancarbo-β-naphtyl-α-naphtylimid etwa 165°, Hydrocyancarbo-α-naphtylphenylimid etwa 121°, Hydrocyancarbo-α-naphtyl-o-tolylimid etwa 97°, Hydrocyancarbo-α-naphtyl-p-tolylimid etwa 151°.

Kl. 12p. Nr. 153577 vom 25/2. 1903. [27/7. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung einer Indigoleukoverbindung.* Zur Überführung der *Glykolsäureanilid-o-carbonsäure* (Patentschrift 153576, Kl. 12o, s. oben) in Indigo verschmilzt man ihre Alkalisalze mit Ätzalkalien. Man erhält so eine Indigoleukoschmelze, welche, je nach der Wahl des Alkalis u. nach der Höhe der Schmelztemperatur aus einem wechselnden Gemenge von Indoxyl u. einer Indoxylcarbonsäure besteht. Die Lsg. der Schmelze in W. scheidet an der Luft reichlich *Indigo* ab. Die Ausbeute an Farbstoff ist technisch befriedigend und entspricht derjenigen, welche nach den bekannten Indigoverfahren erhalten wird.

Kl. 12p. Nr. 153767 vom 12/8. 1902. [26/7. 1904].

Emil Sohn, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer leicht löslichen, Chinin und Pilocarpin enthaltenden Verbindung.* Wenn man ein Gemisch von freiem *Pilocarpin* und *Chininchlorhydrat* ohne Lösungsmittel durch Erwärmen verflüssigt oder die Lsg. des Gemisches in W. oder anderen Lösungsmitteln eindunstet, so entsteht eine ll., chemische Verb. von konstantem F. 98—99°, deren Lsg. zum Unterschied von derjenigen der Chininsalze nicht mehr fluoresziert. Die Verb. besitzt Bakterien tötende Eigenschaften und soll besonders bei gewissen Haarwurzelerkrankungen eine günstige Wirkung ausüben.

Kl. 12p. Nr. 153861 vom 12/11. 1903. [8/8. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Phenylmethylaminochlorpyrazol.* Das durch Umsetzung von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-pyrazolon mit Phosphoroxychlorid erhältliche Phenylmethylbenzolazochlorpyrazol geht nach den Beobachtungen von MICHAELIS und LEONHARDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3597; C. **1903**. II. 1378) unter der Einw. von Zinkstaub und Natronlauge in Phenylmethylbenzolazopyrazol über, es wird also das Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzt. Es wurde nun gefunden, daſs man die Azogruppe ohne Abspaltung von Chlor in die Aminogruppe überführen kann, wenn man die *1-Phenyl-3-methyl-4-arylazo-5-chlorpyrazole* mit sauren Reduktionsmitteln, z. B. Zinnchlorür, behandelt. Das *Phenylmethylaminochlorpyrazol* kristallisiert aus Petroläther in Tafeln, die bei 49° schm.; in A. und Ä. ist es ll. Sein Chlorhydrat kristallisiert aus A. in Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei 220° liegt; mit salpetriger S. gibt es eine Diazoverb. Das als Ausgangsmaterial verwendbare *Phenylmethyl-4-o-toluolazochlorpyrazol* wird durch Einw. von diazotiertem o-Toluidin auf Phenylmethylpyrazol und Erhitzen des so entstehenden Phenylmethyl-o-toluolazopyrazolons (1 Teil) mit Phosphoroxychlorid (1½ Teil) auf 100° erhalten; jenes Toluolazochlorpyrazolon bildet orangegelbe Nädelchen, die bei 97° schm.; das o-Toluolazopyrazolon bildet rote, bei 183° schm. Nädelchen. Den genannten o-Toluolazoderivaten entsprechen die mit p-Phenetidin erhältlichen Derivate *1-Phenyl-2-methyl-4-p-phenetolazo-5-pyrazolon*, feine, orangerote Nadeln, F. 159°, und das *1-Phenyl-3-methyl-4-p-phenetolazochlorpyrazol*, orangegelbe Blättchen, F. 123°. Das Phenylmethylaminochlorpyrazol kann durch Methylierung und Einw. von Alkali in das Phenyldimethyldimethylaminopyrazolon übergeführt werden.

Bibliographie.

Schulz, F. N., Praktikum der physiologischen Chemie. Kurzes Repetitorium. 2., verbesserte Auflage. Jena 1904. 8. V u. 104 SS. mit 3 Figuren. Mark 2.

Sidener, C. F., Quantitative metallurgical Analysis. Chicago 1904. 8. 60 pg. cloth. Mark 5.

Soddy, F., Radio-Activity. Elementary treatise from the standpoint of the disintegration theory. London 1904. 8. with illustrations. cloth. Mark 6,70.

Torre, G. del, Prime nozioni di Analisi chimica qualitativa. 2. edizione, rifatta da S. BEVILACQUA. Roma 1903. 12. 154 pg. c. figure. Mark 2.

Vitali, D., Sei lezioni sulle Fermentazioni microbiche ed enzimiche. Milano 1903. 8. 96 pg.

Schluſs der Redaktion: den 8. August 1904.

Wolff (H.), Melänotische Pigmente 665.
Magnus (R.), Wirkungsweise des esterspaltenden Ferments (Lipase) der Leber 665.
Matthes (M.), Herkunft der autolytischen Fermente 666.
Van Italllie (L.), Übergang von Heilmitteln in die Milch 666.
Hildebrandt (P.), Milchbildung 666.
Bergell (P.) u. Blumenthal (F.), Einfluß des Pankreas auf den Eiweißabbau 667.
Borissow, Bedeutung der Bitterstoffe für die Verdauung 667.
v. Moraczewski (W.), Schwefelgehalt der Verdauungsprodd. des Kaseïns 667.
Embden (G.) und Salomon (H.), Alaninfütterungsverss. am pankreaslosen Hund 668.
Pohl (J.), Alkylsynthese nach Thioharnstoffaufnahme 668.
Přibram (E.), Physiologische Wirkungen carbocyklischer Säuren 668.
Bürker (K.), Physiologische Wirkungen des Höhenklimas 669.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Guldensteeden-Egeling (C.), Aufnahme von Blei durch W. 669.
Bordas (V.), Arsennachweis in einigen Nahrungsmitteln 669.
Van der Wal (G. H.), Unters. von Butter auf Verfälschung mit anderen Fetten 669.
Jolles (A.), Nährpräparate 669.
Visser (H. L.), Verfälschung von Leinkuchen 670.

Analytische Chemie.

Alix (J.) u. Bay (I.), Häufige Fehlerquelle der Kohleanalysen 670.
Kitt (M.), Alkoh. Kalilauge für die Fettanalyse 670.
Müller (F.), „Ferricyanidmethode" zur Best. des Sauerstoffs im Blut ohne Blutgaspumpe 670.
Gallo (G.), Best. des Tellurs auf elektrolytischem Wege 671.
Bailhache (G.), Volumetrische Best. des Salpeterstickstoffs durch Eisenoxydulsulfat 671.
Broeksmit (T. C. N.), Unters. einiger Gemische auf Citronensäure 672.
Van Leersum (E. C.), Verwendbarkeit der Oreinprobe von Bial zum Nachw. d. Glucuronsäure 672.
Kutscher (F.) u. Otori, Nachweis des Guanidins unter den bei der Selbstverdauung des Pankreas entstehenden Körpern 672.
Freundler (P.), Nachw. von Anthranilsäuremethylester und einigen seiner Derivv. 672.
Reinbold (B.), Die Molisch-Udránszkysche α-Naphtolschwefelsäurerk. 673.
Wörner (E.), Alkaloidrkk. 673.
Osborne (Th. L.) u. Harris (I. F.), Tryptophanrk. verschiedener Proteïne 673.
Reiss (F.), Begutachtung der Milch 673.
Rudeck (E.), Kolorimetrische Harnzuckerbest. und Eiweißmessung 673.

Technische Chemie.

Weeda (L.), Reinigung von Trinkwasser durch Natursteinfilter System „Derigs" 674.
Paoli (U.), Anwendung der Galvanoplastik für nichtleitende Gegenstände 674.
Balbiano (L.), Theorie des Verseifungsprozesses 674.
Heermann (P.), Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären Metallbeizung 674.
Pollak (F.), Substantive Schwefelfarbstoffe 677.
Gnehm (R.) u. Dürsteler (W.), Verhalten der Kieselfluorwasserstoffsäure zu chargierter Seide 677.

Patente.

Verley (A.), Darst. der Cyklocitrylidenessigsäure und deren Derivv. 677*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. der Glykolsäureanilid-o-carbonsäure 678*.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Darst. von Methylen-m-nitrohippursäure 678*. — Darst. von chlorfreiem, festem Kampfen 678*.
Dreyfus (C.) und Dreyfus (H.), Darst. von Derivv. des α- und β-Naphtisatins 679*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. einer Indigoleukoverb. 679*.
Sohn (E.), Darst. einer ll. Chinin und Pilocarpin enthaltenden Verb. 680*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Phenylmethylaminochlorpyrazol 680*.

Bibliographie 680.

Namenregister.

Abderhalden, E. 664.
Alix, J. 670.
Ariès, E. 631.
Astruc, A. 640.
Bailhache, G. 671.
Balbiano, L. 674.
Bau, A. 640.
Baud, E. 640.
Bay, I. 670.
Becquerel, J. 632. 633.
Bergell, P. 667.
Berthelot 646.
Beschke, E. 652.
Bichat, E. 632.
Blumenthal, F. 667.
Bodenstein, M. 633. 635. 636.
Beck, G. 661.
Bordas, V. 669.
Bordier, H. 631.
Borissow 667.
Bouveault, L. 640.
Brachin, M. 649.
Braun 656.
Braun, J. v. 648.
Bresciani, G. 637.
Brochet, A. 631.
Broeksmit, T. C. N. 672.
Bürker, K. 669.
Caubet, F. 637.
Charabot, E. 663.
Chem. Fabrik a. Akt. (vorm. E. Schering) 678.
Colson, A. 638.
Conduché, A. 656.
Coops, G. H. 641.
Crookes, W. 637.
Debierne, A. 639.
Dewar, J. 637.
Dreyfus, C. 679.
Dreyfus, H. 679.
Dürsteler, W. 677.
Embden, G. 668.
Engels, W. 665.
Euler, H. 638.
Falciola, P. 646.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 678. 679. 680.
Fischer, E. 643.
Ford, J. S. 645.

Francesconi, L. 637. 655.
Freundler, P. 647. 661. 672.
Gallo, G. 671.
Garelli, F. 646.
Geiger, A. 636.
Gnehm, R. 677.
Gonnermann, M. 663.
Goodwin, W. 644.
Granger, A. 639.
Guldensteeden-Egeling, C. 669.
Gurwitsch 656.
Harris, I. F. 663. 673.
Heermann, P. 674.
Herzog, R. O. 633.
Hildebrandt, P. 666.
Holzach 656.
Isaac, S. 647.
Issajew, W. 663.
Jelensperger 656.
Jolles, A. 669.
Jungfleisch, E. 641.
Kalliski, S. 663.
Kitt, M. 670.
Kob, E. 629.
Kondakow, J. 654.
Kopitzsch, H. 641.
Korndörfer, G. 646.
Krüger, F. 664.
Kufferath, A. 631.
Kutscher, F. 672.
Laloue, G. 663.
Lemoult, P. 647.
Loczka, J. 629.
Lorber 656.
Magnus, R. 665.
Mameli, E. 648.
Maquenne, L. 644.
Matthes, M. 666.
Mazzucchelli, A. 638.
Merckens, W. 631.
Meyer, J. 632.
Miethe, A. 661.
Minovici, St. 654.
Mörner, K. A. H. 664.
Moissan, H. 637.
Moraczewski, W. von 667.
Morley, E. W. 638.
Moureu, Ch. 649.
Müller, F. 670.
Müller, H. 651. 652.
Noelting, E. 656.
Oddo, G. 655.
Ohmann, O. 634.
Oppenheimer, C. 664.
Osborne, Th. L. 663. 673.
Otori 672.
Paoli, U. 674.
Paternò, E. 638.
Perrier, G. 655.
Petit, J. 631.
Petraschevsky, L. 663.
Piazza, E. 655.
Pohl, J. 668.
Pollak, F. 677.
Pozzi-Escot, M. E. 633.
Přibram, E. 668.
Quartaroli, A. 630.
Rebenstorff, H. 629. 634.
Reinbold, B. 673.
Reiss, F. 673.
Richards, Th. W. 635.
Rigaut, A. 637.
Rudeck, E. 673.
Salomon, H. 668.
Schmidt, E. 646.
Schulten, A. de 639.
Simon, L. J. 656.
Sohn, E. 680.
Steudel, H. 662.
Straub, W. 655.
Stull, W. N. 635.
Suzuki, U. 643.
Thallwitz, J. 634.
Van der Wal, G. H. 669.
Van der Wielen, P. 630.
Van Itallie, L. 666.
Van Leersum, E. C. 672.
Verley, A. 677.
Visser, H. L. 670.
Wahl, A. 640.
Walker, J. 631.
Wallach, O. 650. 652. 653. 654.
Waller, A. D. 664.
Weeda, L. 674.
Wörner, E. 673.
Wolff, H. 665.
Wolff, L. 641.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 15. August 1904.

18c. P. 15065. **Metalle**, Verfahren zum Glühen von — und Metallfabrikaten mit Hilfe schmelzflüssiger Bäder. Otto Prochnow, Wüstungstein b. Lausigk 21/7. 1903.

30h. A. 10267. **Backwaren**, Verfahren, eisenhaltige — herzustell. Karl Aufsberg, Wiesbaden. 24/8. 1903.

18. August 1904.

12q. F. 18842. **Aminoalkohole**, Verfahren zur Darstellung von — der Zusammensetzung $(HO)_2 C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NX_2$. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 24/12. 1903.

40a. D. 13949. **Erze**, Verfahren und Ofen zum Reduzieren von — in einem von aussen beheizten Behälter unter Anwendung reduzierend wirkender Gase im Überschuss. Dr. Oliver Brow Dawson, Caldwell, V. St. A. 31/8. 1903.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige

richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Hierzu eine Beilage betreffend die **Weltausstellung Lüttich 1905.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 9. S. 681—752.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Rutten (J.), App. zur Regulierung des Druckes bei der Dest. unter vermindertem Druck 681.

Hanfland (F.), Automatischer Vakuumregulator 681.

Giemsa (G.), Schnellfiltrierapp. 681.

Pozzi-Escot (M. E.), Kleiner Laborationsapp. für Wasserdampfdestst. 682.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Dreaper (W. P.), Gravitation und chemische Wirkung 682.

Schneider (M.), Nomenklaturstudie 682.

Traube (J.), Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- und Molekularräume und Systematik der Elemente 682.

Erdmann (H.), Atomgewichte 683.

Borgmann (J.), Elektrisierung eines isolierten metallischen Leiters, welcher sich in einem metallischen mit Luft angefüllten und mit der Erde leitend verbundenen Cylinder befindet 683.

Hagen (E.) und Rubens (H.), Emissionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit der Legierungen 683.

Gardner (D.) und Gerassimoff (D.), Best. der Löslichkeit von Salzen schwacher SS. durch Messung der Leitfähigkeit 684.

Mathias (E.), Koeffizient a des Gesetzes der geraden Mittellinie 684.

Sokoloff (A.), Ionisation der Luft in Pjatigorsk und Kislowodsk 684.

Borgmann (J.), Radioaktivität von russischem Heilschlamm 684.

Chéneveau (C.), Brechungsindex v. Lagg. 684.

Anorganische Chemie.

Cobb (B. G.), Elektrolyse von konz. Schwefelsäure 685.

Beketoff (N. und W.), Wechselseitige Umsetzung von Halogensalzen im geschmolzenen Zustande 685.

Ssaposchnikow (A.), Gemische aus Salpetersäure und Schwefelsäure 685.

Joannis (A.), Einw. von Ammoniak auf Borbromid und Phosphortrichlorid 685.

Guinchant und Chrétien, Bildungswärme der Antimontrisulfide 686.

Guertler (W.), FF. der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid 686.

Travers (M. W.), B. von festen Körpern bei

niederen Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff 686.
Schüller (A.), Natriumamalgame 686.
Gernez (D.), Thallojodid 687.
Haber (F.) u. Van Oordt (G.), Berylliumverbb. 687.
Brauner (B.), Salze der komplexen Cerischwefelsäure mit den Elementen der seltenen Erden 688.
Georgiewsky (N.), Einw. von Radium auf Glas, Quarz und andere Stoffe 688.
Indricson (Th.), Emanation von Radiumbromid 688.
Cavalier (J.), Saures Silberpyrophosphat 688.
Hallopeau (L. A.), Einw. von Zink auf die Natriumwolframate 689.
Wöhler ((L.), Oxyde des Platins 689.
Wöhler (L.), v. Dieterich (A.) u. Strube (F.), Platindioxyd, PtO_2, und Hydrate 689.

Organische Chemie.

Wade (J.) und Finnemore (H.), Einfluß von feuchtem A. und Chloräthyl auf den Kp. des Chlf. 691.
Ipatieff (W.) u. Dechanoff (W.), Anlagerung v. Halogenwasserstoffsäuren an Äthylen-KW-stoffe in essigsaurer und wss. Lsg. 691.
Baly (E. Ch. C.) und Desch (C. H.), Ultraviolette Absorptionsspektra gewisser Enol-Ketotautomeren. Acetylaceton und Acetessigester 691.
Viard (G.), Zus. der Homologen des Schweinfurter Grüns 691.
Lundén (H.), Katalyse von Äthylacetat durch HNO_3 bei Ggw. von Alkalinitraten 692.
Blaise (E. E.) und Courtot (A.), Vinyldimethylessigsäure 692.
Ponzio (G.), Isoerukasäure 693. — Neue SS. der Ölsäurereihe 693.
Dubreuil (L.), Einw. von Pyridin, Chinolin und Chinaldin auf Brombernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure 694.
Hilger (A.), Im rechtsdrehenden Koniferenhonig vorkommende Dextrine 694.
Coehn (A.) und Jahn (St.), Elektrolytische Reduktion der Kohlensäure 695.
Upson (H. T.), Molekulare Umlagerung von Aminophenylalkylkohlensäureestern 695.
Heller (G.), Einw. von Dichloressigsäure auf Anilin und die Toluidine 698.
Bucherer (H.), ω-Cyandimethylanilin 702.
Auger (V.), Einw. der Säurechloride auf die einen aromatischen Kern enthaltenden tertiären Basen 703.
Paul (L.), Neue, sog. L-Rk. 703. — Neue Farbstoffe 703.
Hartley (W. N.), Absorptionsspektrum des p-Nitrosodimethylanilins 704.
Francis (F. E.) u. Taylor (M.), Additionsprodd. von Benzylidenanilin mit Acetessigester und Methylacetessigester 704.
Kunckell (F.), 2'-Oxy-5'-acetaminobenzalacetophenon 704.
Sabatier (P.) und Mailhe (A.), Synthese verschiedener AA. aus der Reihe des Cyklohexans 704.
Wallach (O.), Optische Isomerie 705.
Tilden (W. A.) u. Leach (F. P.), Limonennitrosocyanide 705.
Alexander (P.), Sauerstoffhaltige Kautschukarten 705.
Henderson (G. G.) und Gray (Th.), Einw. von Chromylchlorid auf Stilben, Styrol und Phenanthren 706.
Acree (S. F.), Synthesen mit Hilfe von Phenylnatrium und Alkylmagnesiumbromiden 706. — Esterifizierung der Benzilsäure und der Mandelsäure 708.
Fontana (A.) und Perkin (F. M.), Elektrolytische Oxydation des Anthracens 708.
Zernik (F.), Exodin 709.
Uhlik (M.), Heteromorphismus des Pferdebluthämoglobins 709.
Angelico (F.) u. Velardi (G.), Nitroindol 710.
Moureu (Ch.) und Brachin (M.), β-Oxyalkyl- u. β-Oxyphenyläthylenketone. Einw. von Hydroxylamin und Hydrazin 710.
Michaelis (A.) u. Pander (R.), 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon 710.
Collie (J. N.), Einw. von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und die Konstitution von Pyronverbb. 711.
v. Kostanecki (St.) u. Szabrański (W.), Synthese des Flavonols 711.
v. Kostanecki (St.), Lampe (V.) und Tambor (J.), Synthese des Galangins 712.
Dobrzyński (F.) und v. Kostanecki (St.), Isomeres des Galangins 713.
Simon (L. J.) und Conduché (A.), Einw. des Oxalessigesters auf die aromatischen Aldehyde in Ggw. von β-Naphtylamin 713.
Pschorr (R.) und Massaciu (C.), Konstitution des Thebenins 714.
Dobbie (J. J.) u. Tinkler (Ch. K.), Konstitution des Hydrastinins 716.
Ostrogovich (A.), Methyliminooxytriazin 716.
Gamgee (A.) und Jones (W.), Optische Aktivität der Nukleïnsäure der Thymusdrüse 717.
Seemann (J.), Oxydation des Leims und des Eieralbumins mit Calciumpermanganat 717.

Physiologische Chemie.

Posternak (S.), Phytin 717.
Tichomirow (W.), Intrazellulare Einschlüsse im fleischigen Parenchym gewisser Früchte: Dattel, Kaki, Jujuba, Anone und Zwergweide 717.
Mazé (P.) und Perrier (A.), Mechanismus der Atmungsverbrennung. B. von Citronensäure durch die Citromyceten 717.
Bottomley (W. B.) u. Jackson (H.), Assimilation von Kohlenmonoxyd durch grüne Pflanzen 718.
Ganassini (D.), Blausäure und ihr toxikologischer Nachweis 718.
Knauer (E. A.), Kann der Dünndarm stearinsauren Kalk resorbieren? 719.
Bierry (H.) und Gmo-Salazar, Tierische Laktase 719.

Plavec (V.), Chemische Bindung und Wirkung des resorbierten Phosphors im Körper 719.
v. Rzentkowski (C.), Schicksal von Salzlsgg. im menschlichen Magen 719.
Führer (H.), Verhalten des Akridins im Organismus des Kaninchens 720.
Babák (E.) u. Chodounsky (K.), Physiologische Wirkung der Curarealkaloide 720.
Grober (J. A.), Wirkung gewisser Antiseptika (Toluol etc.) auf das Pepsin 720.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

König (J.), Beurteilung von Trink- und Abwasser nach der chemischen Analyse 720.
Emmerich (R.), Beurteilung des W. vom bakteriologischen Standpunkt 721.
Bömer (A.), Interessanter Fall von Brunnenverunreinigungen 722.
Russell (E.) und Kirkham (V. H.), Bei der Margarine erhaltene physikalische Konstanten 722.
Liverseege (J. F.), Lebertran und andere Fischöle 722.
Rosenstiehl (A.), Ggw. von Lecithin im Weine 722.
Beythien (A.), Verwendung der schwefligen Säure als Konservierungsmittel. Beurteilung geschwefelten Dörrobstes 723.
Liverseege (J. F.), Pilzsaucen 723.
Duchâček (F.), Zus. des Kaffees 723.
Jean (F.), Glasur für Schokoladen 724.

Pharmazeutische Chemie.

Merkens (O.), Akremninseife und ihre Verwertbarkeit zur Assanierung von Blei, Quecksilber etc. verarbeitenden Betrieben 724.
Neue Arzneimittel u. pharmazeutische Spezialitäten 724.
Arnold (C.) und Werner (G.), Lysolanalyse 725.

Analytische Chemie.

Kettler (E.), Verbesserter Geifslerscher Kohlensäurebestimmungsapp. 725.
Goutal (E.), Analyse der mineralischen Brennstoffe 726.
Weigelt (C.), Schulz (P.) u. Mehring (H.), Best. der Durchsichtigkeit von Abwässern 726.
Legler (L.), Neue Härtebestimmungsmethode für W. 727.
Lunge (G.), Anwendung von Kaliumtetroxalat als Titersubstanz 727.
Fricke (L.), Schwefelbest. im Roheisen und Stahl durch Titration mit Jod- und Thiosulfatlsg. 727.
Benedict (St.) u. Snell (J. F.), Anwendung des Kaliumjodats zum qualitativen Nachw. und zur quantitativen Best. von Jodiden, Bromiden und Chloriden 728.
Fricke (L.), Fluorbest. in der Martinschlacke 728.
Leuba (A.), Best. des Hydroxylamins durch Eisenalaun und Kaliumpermanganat 729.
Jean (F.), Schnelltitration von Ammoniumsulfat und Chlorammonium 729.
Böttcher (O.), Best. der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen 729.
Vizern u. Guillot (L.), Nachw. von Arsen im Rohglycerin der Seifenfabrikation 730.
Cloud (T. C.), Best. geringer Arsenmengen in Kupfererzen etc. 730.
Morgan (G. Th.), Abscheidung von Arsen durch Dest. im Chlorwasserstoffstrom. Best. von Kohlenstoff durch Oxydation mit Chromsäure 730.
Sand (H. J. S.) u. Hackford (J. E.), Elektrolytische Best. geringer Arsenmengen 730.
Legler (L.), Gewichtsanalytische Best. des Calciums 730.
Hollard (A.), Jodometrische Best. des Eisens in Oxydform 731.
Hollard (A.) u. Bertiaux (L.), Trennung von Kupfer, Arsen u. Antimon, von Nickel und Zink, von Zink und Eisen etc. 731.
de Girard (J.) und de Saporta (A.), Verwendung von Hydrazinsulfat in der Gasanalyse 731.
Cloud (T. C.), Best. geringer Wismutmengen in Kupfer und Kupfererzen 732.
Hollard (A.) und Bertiaux (L.), Best. des Wismuts durch Elektrolyse 732.
L'Hôte (L.), Ggw. u. Nachw. von Kadmium in Silberwaren 732.
Duyk, Anwendung von Bimsstein zur Beschleunigung der Veraschung organischer Stoffe 733.
Hibbert (H.) u. Sudborough (J. J.), Best. von OH-gruppen in Kohlenstoffverbb. 733.
Pozzi-Escot (E.), Best. des A. in sehr verdünnten Lsgg. 733.
Velardi (G.), Nachw. von Aldehydverbb. und Konstitution von Nitrosodimethylanilin 733.
Grosvenor jun. (W. M.), Analyse von käuflichem Calciumacetat 734.
Juckenack (A.) u. Pasternack (R.), Beurteilung von Fruchtsäften 734.
Juckenack (A.) und Prause (H.), Unters. u. Beurteilung der Marmeladen, Gelees etc. 735.
Juckenack (A.) u. Pasternack (R.), Beurteilung des Gehaltes der Eierteigwaren 735.
Sendtner (R.), Unters. und Beurteilung der Teigwaren 736.
Vieth (P.), Best. des Fettgehaltes der Milch mittels des Laktoskops 736.
Pierre (L.), Indirekte Best. des Fettes in der Milch 737.
Schardinger (F.), Verhalten der Kuhmilch zu Methylenblau 737.
Eury, Nachw. von Formaldehyd in Milch 737.
Siegfeld (M.), Fettbest. im Käse nach Gerbers Methode 737.
Farnsteiner (K.), Lithiummethode zur Trennung der gesättigten Säuren der Fette 738.
Wiedmann (F.), Nachw. verdorbener Speisefette 738.
Hoton (L.), Lsgg. von Essigsäure und Glyceriden 739.
Niegemann (C.), Leinöle des Handels 739

Heermann (P.), Alkalinität der Seifen 739.
Berg (R.), Best. des freien Alkalis in Seifen 740.
Schmatolla (O.), Best. des freien Alkalis in Seifen 740.
Ackermann (E.), Rechenapp. zur Best. des Extrakt- und Alkoholgehaltes im Bier 740.
Glücksmann (C.), Wertbest. des Tannins 740.
Esch (W.), Kautschukanalysen 740.
Herzog (A.), Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seide 741.

Technische Chemie.

MacGill (A.), Verbesserung von Kesselspeisewasser 742.
Heraeus (H.), Quarzglas 742.
Granger (A.), Glas, seine chemische Natur u. Eigenschaften 742.
Heineke, Keramische Massen 742.
Vogt (G.), Titansäure, ein häufiger Bestandteil der Tone 743. — Einfluſs der Temperatur des Brandes auf die Eigenschaften des Porzellans 743.
Buchner (M.), Neue keramische Masse 743.
Wedding (H.), Chemie des Eisenhüttenwesens 743.
Pozzi (Z.), Zinkerze in den bergamäischen Voralpen 743.
Neumann (B.), Edelmetallgewinnung am Oberrhein in früherer Zeit 744.
Hanow (H.), Spiritus- u. Preſshefefabrikation 744.
Stevenson (Ch. H.), Walöl 744.
Möhlau (R.) u. Steimmig (F.), Beziehungen der Beizenfarbstoffe zu ihren Befestigungsmitteln auf der Faser 744.
Reverdin (F.), Neue Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei 745.
Lippert (W.), Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen 745.
Lumière (A. u. L.) u. Seyewetz (A.), Einfluſs der Art des Entwicklers auf die Korngröſse des reduzierten Silbers 745.
Berry (W. G.), Identifizierung von Guttapercha etc. 745.
Thiele (E.), Kunstseide 745.
Jean (F.), Schwarzer, gegen SS. und Alkalien unempfindlicher Anstrich für Laboratoriumstische 746.
Ogloblin (W.), Anilintoluidinöle aus kaukasischer Naphta 746.
Bergmann (E.) und Junk (A.), Prüfung der Stabilität von Nitrozellulose 746.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Erzeugung von Weiſs- und Buntreserven auf pflanzlichen Gespinsten oder Geweben für Farbstoffe, besonders Schwefelfarben 747*.
Krupp (H.) und Heine (G.), Gewinnen von Torf aus dem Moor 747*.
Société anonyme l'oxyhydrique, Elektrolytischer App. mit getrennten Anoden- und Kathodenzellen 748*.
Hall (Ch. M.), Brennen von Körpern aus Kohle mit Hilfe des elektr. Stromes 748*.
Siemens & Halske, A.-G., Darst. von halogensauren Salzen durch Elektrolyse von Halogensalzlsgg. 748*.
Weyl (C.), Dest. von Steinkohlenteer unter Anwendung von hohem Vakuum in Destillationsapp. mit Innenheizung 749*.
Lang (A.), Darst. mit Osmium überzogener oder imprägnierter Glühkörper für elektrische Glühlampen 749*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. beizenziehender o-Oxyazofarbstoffe 749*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. eines o-Oxyazofarbstoffes aus 2,4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure 750*.
Kalle & Co., Darst. primärer Disazofarbstoffe aus Aminonaphtoldisulfosäuren 750*.
Schoellkopf, Hartford & Hanna Company, Darst. von Polyazofarbstoffen aus 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure 750*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon 751*.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Darst. von Oxazinderivv. der Anthrachinonreihe 752*. — Darst. von Farbkörpern der Anthracenreihe 752*.

Namenregister.

Ackermann, E. 740.
Acree, S. F. 706. 708.
Alexander, P. 705.
Angelico, F. 710.
Arnold, C. 725.
Auger, V. 703.
Babák, E. 720.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 747. 750. 751.
Baly, E. Ch. C. 691.
Beketoff, N. 685.
Beketoff, W. 685.
Benedict, St. 728.
Berg, R. 740.
Bergmann, E. 746.
Berry, W. G. 745.
Bertiaux, L. 731. 732.
Beythien, A. 713.
Bierry, H. 719.
Blaise, E. E. 692.
Bömer, A. 722.
Böttcher, O. 729.
Borgmann, J. 683. 684.
Bottomley, W. B. 718.
Brachin, M. 710.
Brauner, B. 688.
Bucherer, H. 702.
Buchner, M. 743.
Cavalier, J. 688.
Chéneveau, C. 684.
Chodounsky, K. 720.
Chrétien 686.
Cloud, T. C. 730. 732.
Cobb, B. G. 685.
Coehn, A. 695.
Collie, J. N. 711.
Conduché, A. 713.
Courtot, A. 692.
Dechanoff, W. 691.
Desch, C. H. 691.
Dieterich, A. v. 689.
Dobbie, J. J. 716.
Dobrzyński, F. 713.
Dreaper, W. P. 682.
Dubreuil, L. 694.
Duchâček, F. 723.
Duyk 733.
Emmerich, R. 721.
Erdmann, H. 683.
Esch, W. 740.
Eury 737.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. 752.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 749.
Farnsteiner, K. 738.
Finnemore, H. 691.
Fontana, A. 708.
Francis, F. E. 704.
Fricke, L. 727. 728.
Führer, H. 720.
Gamgee, A. 717.
Ganassini, D. 718.
Gardner, D. 684.
Georgiewsky, N. 688.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 9. 31. August.

Apparate.

Jan Rutten, *Beschreibung eines Apparats zur Regulierung des Druckes bei der Destillation unter vermindertem Druck.* Die Regulierung erfolgt durch ein 2 mm weites, vertikal aufzustellendes, nach unten in zwei offene Spitzen ausgesogenes Glasrohr, das in ein mit Hg gefülltes Gefäfs eintaucht und nach oben in ein ca. 19 mm weites, gleichfalls vertikal aufgestelltes Glasrohr einmündet; letzteres ist am oberen Ende mittels eines T-Stückes in die Vakuumleitung eingeschaltet, wogegen das untere Ende mit einem durchbohrten Kautschukstopfen versehen ist und ebenfalls in das Hg-Reservoir eintaucht, etwas tiefer als das enge Rohr. Ist der gewünschte Druck erreicht, so wird die Vorrichtung derart eingestellt, dafs die offenen Spitzen des engen Glasrohres eben über dem Niveau des Hg sich befinden; es ergiefst sich alsdann ein Strom von Hg und Luft in den App. Läfst jetzt das Vakuum aus irgend einem Grunde nach, so wird das Hg aus dem weiten Rohr in das Reservoir getrieben und macht die spitzenförmigen Öffnungen des engen Rohres kleiner, infolgedessen kann weniger Luft in den App. eintreten, und das Vakuum mufs wieder zunehmen. Die umgekehrte Wirkung tritt ein, wenn das Vakuum während der Dest. sich verbessert. — Der App. wird von der Nederlandschen Instrumentenfabriek in Utrecht angefertigt. (Chemisch Weekblad 1. 635—38. 16/7.)

HENLE.

Fritz Hanfland, *Automatischer Vakuumregulator.* Die folgende Apparatenanordnung ist von SCHREFELD konstruiert und ausprobiert worden. Zur Erzielung des Vakuums im Trockenschranke dient eine Ventilluftpumpe, die durch einen Elektromotor angetrieben wird. Der Vakuumschrank ist mit einem Quecksilberbarometer verbunden, dessen an einem Holzbrett befestigtes Steigrohr in ein Quecksilbergefäfs eintaucht. Dieses Gefäfs steht auf dem einen Arme eines leicht beweglichen Wagebalkens, der zugleich unten zwei Stahlschneiden hat, die in zwei mit Quecksilber gefüllte Stahlbecken tauchen und den Stromschlufs bei gesenkten Schneiden herstellen. Beschwert man den Wagebalken auf der anderen Seite, so dafs sich die Schneiden aus dem Quecksilber herausheben, so ist der Strom unterbrochen. Um den App. auf eine bestimmte Verdünnung einzustellen, braucht nur bei entsprechender Höhe der Quecksilbersäule das im Barometergefäfse restierende Hg durch Auflegen von Schrotkörnen auf die andere Seite des Wagebalkens ausbalanciert zu werden. Bei erreichtem Vakuum sinkt der Arm mit der Tara, u. der Strom wird unterbrochen. Bei Verminderung des Vakuums wird der Kontakt hergestellt, u. die Luftpumpe bei geschlossenem Strome von neuem getrieben. (Chem.-Ztg. 28. 706. 27/7.)

WOY.

G. Giemsa, *Ein neuer und einfacher Schnellfiltrierapparat.* Vf. empfiehlt, in gewöhnliche Trichter die aus Glas bestehenden sogen. ALTMANNschen *„Filtrierstäbchen“* einzuhängen, die ein schnelles Filtrieren mit glattem Filter ermöglichen. Dieselben sind am unteren Ende derartig geformt, dafs sie bis unten glatt auf der

Trichterwand ruhen, andererseits aber der Filterspitze ein bequemes Lager bieten, und so deren Zerreifsen verhindern. Bei kleineren Trichtern genügen meist acht solcher Stäbchen. Dieser Schnellfiltrierapp., der aus jedem Glas-, Porzellan- oder Metalltrichter als Stäbchentrichter eingerichtet werden kann, ist erheblich leichter als die Rippentrichter, läfst sich bequem reinigen und eignet sich besonders für schnelle Filtration gröfserer (auch siedend heifser) Flüssigkeitsmengen, z. B. von Zuckersäften u. bakteriologischen Nährböden. Er ist dem Springen weit weniger ausgesetzt als der dickwandige Rippentrichter. Die Stäbchen sind, für alle Trichtergröfsen von 5—28 cm Durchmesser passend, durch PAUL ALTMANN, Berlin NW., zu beziehen. (Chem.-Ztg. **28**. 752—53. 10/8.) VOLLAND.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Kleiner Laboratoriumsapparat für Wasserdampfdestillationen.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 932—34. 5/8. — C. **1904**. II. 489.) DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. P. Dreaper, *Gravitation und chemische Wirkung.* Vf. entwickelt eine den „direkten" Gravitationstheorien entgegengesetzte Hypothese, wonach die Gravitation keine ursprüngliche Kraft, sondern die Resultante aller in der Wechselwirkung materieller Teilchen und des Weltäthers sich äufsernden Energien ist. Auf diese Weise wird eine enge Beziehung der Gravitation zur chemischen Affinität hergestellt u. eine einheitliche Betrachtung der verschiedensten chemischen Phänomene (antagonistisches Verhalten gewisser Elemente, Dissociation, kolloidaler Zustand etc.) ermöglicht. Betreffs der Begründung und Ausführung der Hypothese sei auf das Original verwiesen. (Chem. News **90**. 53—55. 29/7.) MITTASCH.

Max Schneider, *Nomenklaturstudie.* (Forts. von Chem.-Ztg. **28**. 351; C. **1904**. I. 1385.) Vf. gibt weitere Mitteilungen zu einer Neuordnung der Benennung chemischer Verbb. und nimmt für seine Nomenklaturbasis eine unbegrenzte Leistungsfähigkeit in Anspruch. Sie sei geeignet, nicht nur das Bestehende in der einfachsten Weise zu umfassen, sondern auch der Weiterentwicklung der Forschung zwanglos zu folgen. (Chem.-Ztg. **28**. 675—76. 16/7. Charenton-Paris.) WOY.

J. Traube, *Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- und Molekularräume und Gedanken über die Systematik der Elemente.* Nach seinen neueren Unterss. glaubt Vf. den Satz aufstellen zu sollen: „Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente u. Verbb. sind in erster Linie von dem Raume der Atome und Moleküle abhängig". Früher hatte er schon eine Systematik angeregt nach dem Satze: „Die Eigenschaften der Elemente sind in erster Linie Funktionen von Atomgewicht und Atomvolumen". Unter Hinweis auf frühere Arbeiten (BOLTZMANN-Festschrift 430—40; C. **1904**. I. 1386) erörtert er die Begriffe: Innenvolumen, Aufsenvolumen und Kovolumen, die er am Atom unterscheidet, u. deren einfache multiple Beziehungen zueinander. Das Mafs für das erste ist die Atomrefraktion, das zweite ist die Gröfse b in VAN DER WAALS Gleichung u. das dritte, für das in allen Aggregatzuständen die Gasgesetze gelten, ist zweimal so grofs wie das Aufsenvolumen der Atome. Zwischen Atomräumen und Ätherräumen bestehen Beziehungen, die eine Verwandtschaft zwischen Äther und Materie wahrscheinlich machen. Es ist anzunehmen, dafs für verwandte Elemente im Gaszustande die Unterschiede der Atomräume vielfach verschwinden. Auf Beziehungen zwischen Kohäsion, Härte und Elastizität, Kompressibilität, Wärmeausdehnung, Weglänge und Diffusionsgeschwindigkeit mit dem Volumen hat Vf. schon früher hingewiesen.

Indem er noch auf den Zusammenhang zwischen F., Verdampfungswärme, Kp., kritischer Temperatur, Oberflächenspannung, Lichtbrechung, DE., spezif. Wärme, Kristallform, Valenz, Affinität, Bildungswärme, Verbrennungswärme, EMK. und Atomvolumen hinweist, der teils schon nachgewiesen, teils sehr wahrscheinlich ist, kommt Vf. zu dem Schluſs, daſs man einen Stoff in Bezug auf seine Eigenschaften beschreiben kann, sobald sein Volumen bei zwei verschiedenen Temperaturen bekannt ist. Es erscheint zweckmäſsiger, das Atomgewicht als Funktion des Volumens und nicht umgekehrt zu betrachten. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 372—84. 30/7. [2/6.] Berlin. Techn. Hochsch.) MEUSSER.

H. Erdmann, *Welche Atomgewichte sind zur Anwendung in technischen und wissenschaftlichen Laboratorien, sowie zum Gebrauche für Behörden die empfehlenswertesten?* Vf. empfiehlt für Überschlagsrechnungen eine Atomgewichtstabelle, in der die Decimalen überhaupt gestrichen sind. Für wissenschaftliche Arbeiten hat sich die Basis H = 1 noch nicht verdrängen lassen. (Chem.-Ztg. **28**. 679—80. 20/7.) WOY.

J. Borgmann, *Elektrisierung eines isolierten metallischen Leiters, welcher sich in einem metallischen mit Luft angefüllten und mit der Erde leitend verbundenen Cylinder befindet.* Diese Elektrisierung ist von dem Stoff des Cylinders abhängig. Zn, Al, Sn, Fe, Ni, Cu, Ag u. Pb bewirken eine positive Ladung des aus Messing bestehenden, isolierten Leiters, Messing selbst eine negative Ladung. Der Wert beträgt zwischen +0,479 Volt bei Blei und —0,147 Volt bei Messing. Diese Erscheinung scheint mit solchen in Zusammenhang zu stehen, welche in durch Röntgen- oder Becquerelstrahlen ionisierter Luft von Vf. und GERSCHUN (C. r. d. l'Acad. des sciences **122**. 378), MINCHIN (Electrician **36**. 713) und RUTHERFORD (Philos. Mag. **43**. 241) beobachtet worden sind. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. phys. Teil. 205—17. 20/7. [10/6.] St. Petersburg. Phys Inst. d. Univ.) DAUGE.

E. Hagen u. **H. Rubens**, *Emissionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit der Legierungen.* (Vgl. Physikalische Ztschr. **4**. 727; Ann. Chim. Phys. [8] **1**. 185; C. **1903**. II. 1360; **1904**. II. 630.) Von den Vff. ist früher gezeigt worden, daſs zwischen der elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ von Metallen, ihrem Reflexionsvermögen R für lange Wellen ($100 - R$ = Absorptionskoeffizient) und der Wellenlänge λ für dieses Gebiet die Beziehung gilt: $(100 - R)\sqrt{\varkappa} = C_\lambda = K/\sqrt{\lambda}$. Diese Formel erhält man sowohl durch Messung des Reflexionsvermögens (von 1—14 μ), wie durch direkte Messung des Emissionsvermögens (für $\lambda = 25{,}5\,\mu$). Zur genauen Prüfung des Gesetzes haben Vff. eine gröſsere Zahl weiterer Metalle, meist Legierungen (darunter Messing, Ag-Cu, Pt-Ag, Ni-Sn, WOODsches u. ROSEsches Metall) untersucht, deren Leitfähigkeit zwischen 30 und 1 für die Versuchstemperatur schwankt. Besonders eingehend wurde eine Reihe von Nickelstahlen untersucht, deren Leitfähigkeit nach GUILLAUME mit der Zus. stark variiert (Minimum bei 30% Ni, mit raschem Anstieg von $\varkappa$ auf beiden Seiten), und von denen einige aufserdem bei identischer Zus. in zwei sehr verschiedenen Modifikationen, einer magnetischen und einer nicht magnetischen, existieren.

Die Methode bestand in der Messung des Emissionsvermögens für $\lambda = 25{,}5\,\mu$ (bei ROSEschem und WOODschem Metall, sowie Bi nur im fl. Zustande) und einer genauen Best. des Leitvermögens bei 18° und der Strahlungstemperatur. Die in einer Tabelle vereinigten Resultate zeigen, daſs die Konstanz des Prod. $(100 - R)\sqrt{\varkappa}$ für die meisten Legierungen sehr gut ist. Dasselbe beträgt im Mittel 7,29, also $K = 36{,}8$, mit gröfsten Abweichungen von 2,5%, während für die reinen Metalle im Mittel erhalten wurde $C_\lambda = 7{,}33$, $K = 37{,}0$, u. aus der MAXWELLschen Theorie

sich berechnet C_l = 7,23, K = 36,5. Das verschiedene Emissionsvermögen der Nickelstahle entspricht völlig ihrer Leitfähigkeit; dasselbe gilt für die zwei irreversiblen (24 und 29% Ni enthaltenden) Stahle in ihren ungleichen Zuständen, die durch Abkühlung auf —190°, bezw. Erhitzung auf 550° erhalten werden. Bi zeigt im fl. Zustande Übereinstimmung, im festen Abweichung. Eine weitere Abweichung bei Magnalium war jedenfalls durch ungleiche Zus. der auf Leitfähigkeit und der auf Emissionsvermögen untersuchten Probe bedingt. (Ann. Chim. Phys. [8] **2**. 441 bis 449. August.) MITTASCH.

D. Gardner und **D. Gerassimoff**, *Bestimmung der Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren durch Messung der Leitfähigkeit.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 746—53. — C. **1904**. II. 172.) DAUGE.

E. Mathias, *Der Koeffizient a des Gesetzes der geraden Mittellinie.* Auf Grund experimenteller Beitst. DEWARs (s. Proc. Royal Soc. London **73**. 251; C. **1904**. I. 1320) hat Vf. die Konstante a für mehrere Gase berechnet und dieselbe gefunden für O_2 = 0,713, N_2 = 0,685, H_2 = 0,24. Von Bedeutung ist der niedrige Wert für H_2, der zur Folge hat, daſs das Gesetz der übereinstimmenden Zustände auf den H_2 nicht angewendet werden darf. Wie ferner Vf. an einer Anzahl chemischer Verbb. und Elemente zeigt, ist die Konstante a der Quadratwurzel der absoluten kritischen Temperatur proportional. An diese Tatsache werden weitere Folgerungen rein theoretischer Art geknüpft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 359—61. [1/8.*].) MITTASCH.

A. Sokoloff, *Beobachtung der Ionisation der Luft in Pjatigorsk und Kislowodsk vom 27. Mai bis zum 9. Juli 1903 alten Stils.* Vf. hat nach der Methode von ELSTER und GEITEL mit Hilfe eines Elektroskops von EXNER die Ionisation der Luft gemessen. Die Ionisation betrug etwa das Zehnfache normaler Werte in den Heilquellen obiger Orte selbst, war aber auſserhalb derselben normal. Die freie Luft zeigte eine anomal groſse Ionisation in der Umgebung des Sees Tambukanskoje, auf den blauen Bergen und am Flüſschen Podkumok. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. phys. Teil. 143—81. 20/7. [6/6.] Moskau. Univ.) DAUGE.

J. Borgmann, *Untersuchung der Radioaktivität von russischem Heilschlamm.* Vf. untersuchte fünf Arten Schlamm verschiedenen russischen Ursprungs auf ihre Radioaktivität nach der Methode von MC LENNAN und BURTON (Philos. Mag. 5. 699). Unzweifelhaft radioaktiv sind der Schlamm von Arensburg (Insel Ösel) und des Liman Kujalnitzky (bei Odessa); zweifelhaft ist diese Eigenschaft beim Schlamm von Sakki (Taurien) und von Berdjansk. Nichtradioaktiv ist der Schlamm von Kemmern (Kurland). Im Verlaufe der Unterss. wurden folgende, teils schon bekannte Ergebnisse festgestellt: 1. Die Ionisation der Luft unterliegt zeitlichen Schwankungen. — 2. Die Ionisation in metallischen Gefäſsen eingeschlossener Luft steigt mit der Zeit, um ein Maximum zu erreichen. Diese Grenze ist vom Metall des zweiten Cylinders abhängig, welche den leitenden Draht umgibt. — 3. Ein Bleicylinder erwies sich als radioaktiv. — 4. Die Oberfläche eines Messingcylinders, welcher radioaktiven Schlamm enthielt, wurde radioaktiv induziert. — 5. Die Intensität des elektrischen Stromes, welcher durch die ionisierte Luft geleitet wird, hängt von der Gröſse des Gefäſses ab, in welchem diese Luft enthalten ist. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. phys. Teil 183—203. 20/7. [24/5.] St. Petersburg. Phys. Inst. d. Univ.) DAUGE.

C. Chéneveau, *Brechungsindex von Lösungen.* (Vgl. S. 285.) Nach VAN AUBEL (vgl. S. 582) soll die vom Vf. aufgestellte Beziehung, wonach $\Delta = n - n_1$ (n_1 =

der Index des Lösungsmittels, nach seinem Verdünnungszustand aus der GLADSTONEschen Formel berechnet) der Konzentration der Lsg. proportional ist, nur für wss. Lsgg. gelten. Vf. führt aus, daſs diese Schlufsfolgerung durch die Aufseracht-lassung der D. des Lösungsmittels bedingt ist. Bei Beobachtung dieses Faktors gilt das Gesetz, wie an Beispielen gezeigt wird (LiCl in W. und Amylalkohol, Äthylenbromid in Propylalkohol, Chloralhydrat in W., A. u. Propan) für beliebige Lösungsmittel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 361—63. [1/8.*].) MITTASCH.

Anorganische Chemie.

B. G. Cobb, *Beobachtungen bei der Elektrolyse von konzentrierter Schwefelsäure.* Zur Elektrolyse dienten Al-Elektroden von $^1/_{16}$ Zoll Dicke. Der Strom hatte eine elektromotorische Kraft von 200 Volt bei einem äufseren Widerstande von 300 Ohm. Bei Beginn war der Leitungswiderstand der S. praktisch = 0, aber schon nach einer halben Minute gingen nur noch 0,021 Ampère durch. Offenbar bildet der entwickelte H eine nicht leitende Schicht. Die Gasentw. am + Pol war, wie im Dunkeln beobachtet wurde, mit lebhaftem Funkensprühen unter der Fl. verbunden. Nach 10 Min. blitzte die ganze Elektrodenoberfläche. Die Funken zeigten eine grüne Linie bei etwa 5200 Wellenlänge. Die Fl. trübt sich unter Ausscheidung von Al_2O_3, $Al_2O_3 \cdot Al_2(SO_4)_3$ und Schwefel. Schon bei Ggw. von 0,05% W. hörte die Lichterscheinung auf, ebenso bei Zusatz von wenig HNO_3. Zusatz von $KMnO_4$ oder $K_2Cr_2O_7$ erhöhte die Lichterscheinung. Platin- oder Silberelektroden zeigten die Lichterscheinungen nicht, reine Kupferelektroden nach $2^1/_2$ Stunden blutrote Funken. Benutzte man als — Elektrode eine Al-Platte, als + Elektrode aber einen mit Glaswolle ringsumwundenen Al-Draht, so wurde die Lichterscheinung besonders prächtig. Das verwendete Al hatte 98,534% Al, 1,443% S, 0,022% Unl. (Chem. News **90**. 26—27. 15/7. [26/6.].) WOY.

H. und **W. Beketoff**, *Über wechselseitige Umsetzung von Halogensalzen im geschmolzenen Zustande.* (Z. f. anorg. Ch. **40**. 355—71. — C. **1904**. I. 562.) MEUSSER.

A. Ssaposchnikow, *Eigenschaften der Gemische aus Salpetersäure und Schwefelsäure.* (Dritte Mitteilung. Forts. zu S. 396.) Spezifische Gewichte und Leitfähigkeit von Gemischen aus Salpetersäure von D. 1,48 und konz. Schwefelsäure. Die Resultate sind graphisch dargestellt. Das spez. Gewicht zeigt bei etwa 90% H_2SO_4 ein Maximum. Das Ansteigen der D. bis 90% H_2SO_4 wird durch B. von N_2O_5, der Abfall über 90% H_2SO_4 hinaus durch Wechselwirkung zwischen der H_2SO_4 und den Stickoxyden erklärt. Die Leitfähigkeit ist wie folgt:

Gew.-% H_2SO_4 . .	0	1,25	5,14	10	20,32	30,19	
Spez. Leitf. $\times 10^{-4}$.	1283	1267	1201	1109	1068	964	
Gew.-% H_2SO_4 . .	40,09	50,0	60,75	79,93	89,95	94,71	100
Spez. Leitf. $\times 10^{-4}$.	930,6	899,7	874,5	911,8	1016	1023	106,7.

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 669—71. 20/7. St. Petersburg. Michael-Artillerieakad.) DAUGE.

A. Joannis, *Einwirkung von Ammoniak auf Borbromid und Phosphortrichlorid.* Läfst man trocknes NH_3 bei —10° auf BBr_3 einwirken, so erhält man entgegen den Angaben verschiedener Forscher keine Ammoniakverb. des Borbromids, sondern es tritt Zers. in *Borimid* und Bromammonium ein. Bei 0° entspricht die Rk. der Gleichung: $2BBr_3 + 27NH_3 = 6(NH_4Br \cdot 3NH_3) + B_3(NH)_3$. Bei steigender Temperatur (bis gegen 20°) zerfällt das ammoniakalische Bromammonium wieder in

seine Komponenten. — Leitet man mit Hilfe eines trockenen H-Stromes PCl_5-Dämpfe in fl. NH_3 bei —78° ein, so erhält man ein Gemisch von Phosphoramid und -imid, oder, was wegen der Konstanz der Resultate wahrscheinlicher ist, eine *Verb.* von der Zus. $NH:P\cdot NH_2$. Bei —23° entspricht die Rk. der Gleichung:

$$PCl_5 + 14NH_3 = 3(NH_4Cl\cdot 3NH_3) + NH:P\cdot NH_2.$$

Zwischen 0 und 100° vollzieht sich im Laufe einiger Stunden die folgende Zers.: $2NH:P\cdot NH_2 = NH_3 + P_3(NH)_5$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 364—66. [1/8.*].) DÜSTERBEHN.

Guinchant und **Chrétien**, *Bildungswärme der Antimontrisulfide.* Vff. erwidern auf die Bemerkung BERTHELOTs (S. 583), daſs das von ihnen zur Best. der Umwandlungswärme benutzte rote Sulfid mit dem von BERTHELOT zur Best. dieses Wertes verwendeten roten Sulfid nicht identisch sei, daſs ihre Bestst. bei 17° ausgeführt worden wären, und daſs die Konzentration der Mononatriumsulfidlsg. die Umwandlungs- und Bildungswärmen nicht beeinfluſst hätte, da die gleichen Gewichtsmengen der verschiedenen Sulfide in den gleichen Mengen derselben Lsg. gelöst worden seien. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 288—89. [25/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. Guertler, *Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid.* (Vgl. S. 399.) Die Frage der Existenz der Verbb. von B_2O_3 mit den Oxyden von BaO, CaO und SrO sucht Vf. durch Verfolgung der Schmelzdiagramme zu beantworten. Die Zus. der Schmelze wurde meist synthetisch bestimmt. Die Temperaturen wurden mit dem Thermoelement festgestellt. Wegen der Versuchsanordnung vgl. das Original. In den Diagrammen der Originalarbeit sind nach oben die Temperaturen, nach rechts die Konzentrationen eingetragen. Die ersten Kristallisationen wurden bei 0,251 Äquivalenten BaO bei 920 ± 10° gefunden. Bei 1005° mit 0,33 Äquivalenten liegt ein Maximum, und ihm entspricht die kristallisierte Verb. $BaO\cdot B_2O_3$. Weiterer Zusatz bewirkt Fallen der Kurve, bis ca. 0,50 Äquivalente bei 750—800° erreicht sind, einem eutektischen Punkt entsprechend. Von 0,67 Äquivalenten an steigt die Schmelzkurve weiter. Dieser Konzentration entspricht die kristallisierte Verb. $2BaO\cdot B_2O_3$ mit F. 1002°. Und schlieſslich sind Andeutungen für die Existenz einer dritten Verb. $3BaO\cdot B_2O_3$ nicht zu verkennen. Mit SrO wurde bei 0,167 Äquivalenten ein Maximum gefunden, entsprechend $SrO_3\cdot 2B_2O_3$. Bei 965° trat eine neue Kristallart auf. Beide haben ihren eutektischen Punkt bei 0,21 Äquivalent Oxyd. Mit 0,33 Äquivalenten Oxyd besteht wieder ein Maximum, der Kristallisationspunkt von $SrO\cdot B_2O_3$. Bei 980° ist der eutektische Punkt zwischen dieser Verb. und der bei 1115 ± 5° kristallisierenden $2SrO\cdot B_2O_3$. Die Existenz der Orthoborate konnte nicht nachgewiesen werden. Vom CaO wurde die Existenz des Biborats, $CaO\cdot 2B_2O_3$, des $CaO\cdot B_2O_3$ und $2CaO\cdot B_2O_3$ nachgewiesen mit den FF. ca. 1030°, 1100° und 1215 ± 5°. Das Kristallisationsvermögen von $BaO\cdot 2B_2O_3$ ist nicht wahrnehmbar und wächst bei $SrO\cdot 2B_2O_3$ und noch mehr bei $CaO\cdot 2B_2O_3$. Es ist wahrscheinlich, daſs die Metaborate in zwei polymorphen Modifikationen existieren. Die Pyroborate sind kristallinische, marmorartige Massen. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 337—54. 30/7. [7/6.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

Morris W. Travers, *Bildung von festen Körpern bei niederen Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff.* (Z. f. physik. Ch. **49**. 224—26. 9/8. — C. **1904**. I. 1192.) MITTASCH.

A. Schüller, *Natriumamalgame.* Nach der von TAMMANN angegebenen Methode

(Z. f. anorg. Ch. **37**. 303; C. **1903**. II. 1355) hat Vf. es unternommen, die schwebenden Fragen über die Existenz von Verbb. zu beantworten. Die Schmelzungen geschahen in Gefäßen aus Jenaer Glas; die Temperaturen wurden mit Alkohol- oder Quecksilberthermometer oder auch Kupfer-Konstantanelement abgelesen. Die ca. 100 Abkühlungskurven hat Vf. in Schmelzdiagrammen zusammengefaßt und als Abszissen Konzentrationen in Atomprozenten, als Ordinaten die Temperaturen gewählt. Die Zeiten, während deren sich die Temperaturen konstant hielten, hat er durch Vertikale ausgedrückt, deren Längen diesen Zeiten proportional sind. Die Versuchsergebnisse sind im gemeinschaftlichen Teil in guter Übereinstimmung mit denen KURNAKOWs, nur die Temperaturen durchschnittlich etwas höher. Die Schmelzkurve hat je einen Knick bei den folgenden Temperaturen, bei denen die entsprechenden Atomprozente Hg in ( ) stehen. —38,6° (100), —48,2° (2,8), 159° (81,9), 360° (66,7), 227° (51,9), 219° (49,1), 123° (38,1), 66,2° (28,2), 33,9° (15,9), 21,4° (14,8), 97,5° (0,0). Bei 360°, dem Maximum der Schmelzkurve, besteht die Verb. $NaHg_2$. Fügt man der Schmelze Hg hinzu, so sinkt der F., bis bei 159° eine Hg-reichere Verb. $NaHg_4$ zur Kristallisation gelangt. $NaHg_2$, das vorher entstanden ist, wandelt sich bei dieser Temperatur in $NaHg_4$ um. Zwischen ca. 97—100 Atom-% Hg scheiden sich nur Hg-Kristalle ab. Verfolgt man die Kurve nach der Na-reicheren Seite hin, so findet man einen Knickpunkt bei 227° mit ca. 52 Atom-% Hg, wodurch die Verb. $Na_{12}Hg_{13}$ (?) charakterisiert ist. Bei 180° findet vielleicht eine polymorphe Umwandlung, die mit sehr geringer Wärmeentw. verbunden ist, statt. Bei 50 Atom-% existiert die neue Kristallart NaHg. Vermehrt man die Na-Menge weiter, so scheiden sich aus den fl. Amalgamen nur Kristalle der Verb. Na_3Hg_2 aus. Wenn aber die Temperatur auf 66,2° gesunken ist, bildet sich ein Konglomerat von Na_3Hg_2 und Na_5Hg_2. Letztere erleidet bei Abkühlung zwei polymorphe Umwandlungen bei 60 und 49°. Mischungen mit mehr Na scheiden bei der Kristallisation Na-reiche Mischkristalle aus, deren Beimischung die Temperatur der Umwandlungspunkte erhöht. Bei 33,9° bildet sich eine neue Verb. mit 25% Hg und der Formel Na_3Hg. Bei 21,4° kristallisiert ein eutektisches Konglomerat von Na_3Hg- und Na-Kristallen. Bei 97,5° kristallisiert reines Na. Vf. bespricht nun noch die Darst. der einzelnen Verbb., wie sie sich aus dem Diagramm ergibt. Außer den homogenen Kristallarten gibt es noch 6 Gruppen, die nur aus 2 Kristallarten und 2 Gruppen, die aus je 3 Kristallarten bestehen. Zum Schlusse gibt Vf. eine tabellarische Zusammenstellung der aus MALYs Verss. gefundenen Knicke mit den daraus berechneten Formeln. Danach existieren $NaHg_5$, $NaHg_2$, NaHg, Na_2Hg. Die von letzterem benutzte Methode ist aber nur zum Teil anwendbar. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 385—99. 30/8. [30/5.] Göttingen. Lab. f. anorg. Chem.) MEUSSER.

D. Gernez, *Über die Form, welche das Thallojodid bei der Abscheidung aus einer Lösung annimmt.* (Forts. von S. 402). Wie Vf. nachzuweisen vermochte, kristallisiert aus einer Lsg. des roten und gelben Quecksilberjodids unterhalb 126° stets die bei dieser Temperatur unbeständige gelbe Form aus (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1322; C. **1903**. II. 97). Das Thallojodid verhält sich nun, wie diesbezügliche Verss. ergeben haben, genau ebenso. Aus der Lsg. des gelben Jodids in W., gesättigten Salzlsgg. oder geschmolzenen Salzhydraten kristallisieren stets, wenn die Lsg. rasch abgekühlt wird oder bei Abwesenheit von festem, gelbem Jodid langsam erkaltet, kleine Kristalle des unterhalb 168° unbeständigen roten Jodids aus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 278—81. [25/7.*].) DÜSTERBEHN.

F. Haber und **G. Van Oordt**, *Berylliumverbindungen.* II. Mitteilung. (Z. f. anorg. Ch. **38**. 377; C. **1904**. I. 858.) Nach der ersten Mitteilung bereitete die Trennung des Berylliumhydroxyds von Tonerde und Eisenhydroxyd Schwierig-

keiten, die aber jetzt durch die Beobachtung, daſs Eg. verschiedenes Verhalten gegen Berylliumhydroxyd und die anderen zeigt, beseitigt sind. Ersteres bildet nämlich ein Salz, das in Chlf. sll. und durch W. nicht ausschüttelbar ist, während die Salze der anderen in Chlf. unl. sind. 10 Teile BeO, die ca. 1 Al_2O_3 und Fe_2O_3 enthalten, löst man in Eg. + W., dampft ein und extrahiert mit Chlf. Wenn man diese Lsg. neutralisiert und abdunstet, bleibt das reine basische Berylliumacetat mit ca. 90% Ausbeute zurück. Es läſst sich mit Mühe in das Hydroxyd umwandeln, ist ll. in Aceton, Benzaldehyd, $CH_2Cl \cdot COOH$, PCl_5 etc., in HCl nicht merklich und wird durch W. kaum benetzt. Gibt man zu der Lsg. in Aceton k. wss. Sodalsg., so erfolgt sofortige Umsetzung. Pottaschelsg. in Berührung mit einer Lsg. in Chlf. reichert sich allmählich mit Flocken des Hydroxyds an. Die beschriebene Reinigungsmethode läſst sich vorteilhaft zur Analyse benutzen, um die Hauptmenge der Beryllerde zu entfernen. Eisenhydroxyd färbt in der Hitze Eg. rot und läſst eine kristallisierte Fe-Verb. entstehen, wahrscheinlich identisch mit dem Diferripentacetohydrat. Diese Lsg. ist in Chlf. in jedem Verhältnis l., gibt aber an W. das Fe ab. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 465—68. 30/8. [31/5.] Karlsruhe. Chem.-techn. Inst. d. techn. Hochsch.) MEUSSER.

Bohuslaw Brauner, *Salze der komplexen Cerischwefelsäure mit den Elementen der seltenen Erden.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 627—59. — C. **1904**. II. 83.) DAUGE.

N. Georgiewsky, *Einwirkung von Radium auf Glas, Quarz und andere Stoffe.* Die Geschwindigkeit mit der die durch Radium in Glas entstehenden Flecken verschwinden, steigt mit der Temperatur. Die Abhängigkeit der Lichtabsorption solcher Gläser von der Zeit läſst sich durch eine logarithmische Kurve darstellen. Auch im Quarz bildet Radium Flecken, sie sind jedoch schwarz und bilden sich bedeutend langsamer. Sowohl die Flecken im Glase, als auch im Quarz verschwinden mit der Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur. Ebenso wird Glimmer — allerdings wenig tiefgehend, so daſs sich die gefärbte Schicht leicht abspalten läſst — gefärbt und auſserdem ausgebuchtet. Im Gips und isländischen Doppelspat entstehen keine Färbungen; dagegen läſst sich bei Glas, Quarz, Glimmer, Gips u. Kalkspat — auch wenn die Färbung nicht bemerkbar ist — die Einw. des Radiums durch Änderung der optischen Eigenschaften erkennen. Zwischen zwei gekreuzten Nickols zeigen die vom Radium getroffenen Stellen eine andere Färbung. Die Färbung sowohl, als auch die Änderung der optischen Eigenschaften will Vf. auf eine Dissociation der vorliegenden Verbb. erklärt wissen. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. phys. Teil. 1—6. 20/3. [17/1.] St. Petersburg. Univ.) DAUGE.

Th. Indricson, *Versuche mit der Emanation von Radiumbromid.* Vf. beschreibt einen Demonstrationsapp., mittels dessen die Fortpflanzung der Radiumemanation aus einer wss. Lsg. des Bromids in einem Glasrohr gezeigt wird, welches mit Zinkblende „Sidot" ausgekleidet ist. Ferner wird ein zweiter Vers. zur Kondensation der Emanation durch Vakuum u. fl. Luft beschrieben u. schlieſslich eine Wiederholung der Umwandlung von Radiumemanation in Helium, welche gelang. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. phys. Teil. 7—12. 20/3. [17/1.] St. Petersburg. Univ.) DAUGE.

J. Cavalier, *Über das saure Silberpyrophosphat.* Weit einfacher als nach dem Verf. von HURTZIG und GEUTHER (LIEBIGs Ann. **111**. 159), erhält man das saure Silberpyrophosphat, $P_2O_7Ag_2H_2$, dadurch, daſs man 40 g neutrales Silberpyrophosphat in 200 g Pyrophosphorsäure löst, die Lösungen in kleinen Portionen in etwa $^1/_2$ l Eiswasser einträgt, das Salz sofort durch A. und Ä. fällt, mit absol. A. auswäscht und an der Luft trocknet. Weiſses, bei langsamer Abscheidung kristalli-

nisches Pulver, welches bei 150° erweicht, gegen 240° fl. wird und sich dann langsam unter Wasserverlust in das Metaphosphat, PO_3Ag, verwandelt. Auf dem MAQUENNEschen Block schmilzt das saure Pyrophosphat bei 235°. Durch k. W. wird das saure Pyrophosphat sofort in das neutrale Salz und freie Pyrophosphorsäure zers., welch' letztere bei genügend hoher Temperatur in Orthophosphorsäure übergeht: $2P_2O_7Ag_2H_2 + H_2O = P_2O_7Ag_4 + P_2O_7H_4$. Konz. Natriumorthophosphatlagg. fällen gelbes Silberorthophosphat, Alkyljodide bewirken eine doppelte Umsetzung in AgJ und saure Pyrophosphorsäureester. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 284—86. [25/7.*].) DÜSTERBEHN.

L. A. Hallopeau, *Einwirkung von Zink auf die Natriumwolframate.* Wird ein Gemisch aus gleichen Teilen neutralem Natriumwolframat, $Na_2WO_3 + 2H_2O$, und Zinkstaub bis zum Kp. des Zn erhitzt, so tritt kaum eine Rk. ein. Erhitzt man dagegen ein Gemisch von Natriumparawolframat, $5Na_2O \cdot 12WO_3 \cdot 28H_2O$, mit 1,5 Teilen grobem, möglichst eisenfreiem Zinkpulver mehrere Stunden im Kohlenofen auf den Kp. des Zn, so erhält man ein völlig anderes Resultat, als bei der Reduktion des Ammoniumwolframats (DELÉPINE, C. r. d. l'Acad. des sciences **131**. 184; C. **1900**. II. 527). Das Zn reduziert zunächst einen Teil des Natriumparawolframats unter B. von goldgelbem, WÖHLERschem Natriumwolframylwolframat, $Na_2O \cdot WO_3 + WO_2 \cdot WO_3$, u. in gewissen Fällen von etwas Wolfram. Das Zinkoxyd u. neutrale Natriumwolframat, welche sich hierbei bilden, reagieren dann aufeinander unter B. von neutralem Zinkwolframat, $ZnO \cdot WO_3$, lange, undurchsichtige, durch etwas Ferrowolframat schwarz gefärbte Prismen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 283 bis 284. [25/7.*].) DÜSTERBEHN.

Lothar Wöhler, *Oxyde des Platins.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3476; C. **1903**. II. 1162.) Von allen beschriebenen Verbb. des Pt mit O existieren nur zwei, nämlich PtO_2 und PtO, beide mit mehreren Hydraten. Der Grund, weswegen mannigfache Oxydstufen beschrieben sind, die nicht bestehen, ist im eigenartigen Verhalten, ihrer amorphen, hydrogelen Natur, ihrer Fähigkeit, leicht kolloidale Lagg. zu bilden, ihrer geringen Basizität und ihrer Eigenschaft, Salze einzuschliefsen, zu suchen. Dazu kommt die leichte Oxydierbarkeit des Oxyduls und der Zerfall des Oxyds in O und Metall beim Lösen, die Zersetzlichkeit der W.-haltigen Oxyde beim Erhitzen und die Beständigkeit der wasserarmen Prodd. Bei dieser Unters. wurde der O volumetrisch bestimmt, indem in CO_2 geglüht wurde. Den Rückstand behandelte Vf. durch Auskochen mit verd. H_2SO_4; W. führte er durch Glühen in Luft in ein $CaCl_2$-Rohr über. Das W. ist sehr fest gebunden, und Platinoxydulhydrat behält dasselbe selbst in 14-tägigem Erhitzen auf 300° und selbst nach auf 405° zu ca. 6,6%. Die hoch erhitzten Oxyde sind swl. Der Löslichkeitsunterschied zwischen frisch gefällten und lufttrockenen Präparaten ist auffallend. Hier macht Vf. auf das analoge Verhalten von Hydraten der Tonerde, des Eisenoxyds etc. aufmerksam und bespricht die Theorie. PtO_2 ist schwächere Base als S. und daher als Platinsäure wohl zu bezeichnen. Die Salze sind hydrolysiert. Andererseits kann metallisches Pt leicht durch Alkalien zu Platinaten oxydiert werden. Platinoxydul ist weniger sauer und fällt aus der Lsg. in HCl durch überschüssiges NaOH nicht aus, aber frisch gefälltes Oxydulhydrat ist in $^1/_1$-n. NaOH nicht l.

Platindioxyd, PtO_2, und Hydrate. Nach Verss. des Vfs., gemeinsam mit **A. von Dieterich** und **F. Strube**. Aus Platinnitrat erhält man durch W. nur ein Oxydhydrat, das mit Nitrat stark verunreinigt ist, beim Auskochen mit Na_2CO_3 nur langsam vom HNO_3 befreit werden kann, beim Auskochen mit NaOH aber stark alkalihaltig wird. Die Ndd. verhalten sich wie das Dioxydhydrat, geben O und W. nur schwer und unvollkommen ab, enthalten ca. $3H_2O$, sehen lufttrocken

ockergelb aus und sind nach Verlust von $1H_2O$ dunkelbraun. Um reines Dioxyd zu erhalten, verfuhren Vff. nach FREMY. Platinchlorid wird mit reinem $^1/_1$-n. NaOH im Überschufs gekocht und dann in der Kälte durch Essigsäure $Pt(OH)_6H_2$ ausgefällt als hellgelber Nd., der durch Dekantieren gewaschen wird. Getrocknet zerspringt der Nd. beim Berühren mit dem Glasstabe plötzlich in kleine Stücke. Das Prod. ist frei von Chlorid und enthält nur wenig Alkali. Durch Erwärmen wird es erst braun, dann schwarz, wobei es sich zers. Der Nd. ist bei Fällung aus k. und verd. Lsg. weifs, aus h., konz. strohgelb und wird bei längerem Kochen ockerfarben, wobei W. verloren geht. Die letzte Form entspricht lufttrocken der Formel $PtO_2 \cdot 3H_2O$ und hat 18,2 und 19,1 statt 19,26% W. Beim Stehen im H_2SO_4-Exsikkator wird es umbrafarben und entspricht der Formel $PtO_2 \cdot 2H_2O$. Bei längerem Erhitzen auf 100° wird es noch dunkler, fast schwarz und nähert sich der Zus. $PtO_2 \cdot H_2O$. Das letzte Molekül H_2O hat eine sehr geringe Tension und verschwindet erst nach völligem Zerfall des Oxyds. Das strohgelbe Platinoxydhydrat ist in Essigsäure unl., wl. in H_2SO_4 und HNO_3, ll. in HCl und NaOH. Das ockergelbe Präparat, das nur 3 Mol. W. hat, ist in $^1/_1$-n. H_2SO_4 und in verd. HNO_3 unl., während es von den konz. SS. und $^1/_1$-n. HCl und NaOH leicht gel. wird. Die W.-ärmeren sind noch weniger l. Die Verb. mit $1H_2O$ scheint in Königswasser und HCl ganz unl. Wird aber sofort gel. durch Erwärmen mit $SnCl_2$ und konz. HCl. Das schwarze, swl. PtO_2 löst sich merkwürdigerweise leicht, wenn ein wenig Chlorplatinsäure zugegen ist. Das gelbe Oxydhydrat wird durch H_2 in der Kälte langsam und allmählich reduziert, schneller, wenn Oxydul vorhanden ist. Knallgas wird von dem Oxydhydrat mit 2 und weniger W. zur Explosion gebracht. Organische SS. werden beim Kochen mit ihm oxydiert, das Oxyd dabei reduziert. H_2O_2 reduziert nur sehr langsam. Platindioxyd zers. sich gegen 300° merklich zu Oxydul in CO_2, das bei 400° merkliche Gasentw. zeigt. Wasserfreies Platinoxydul ist in O bei 510° jedenfalls noch beständig, wie die Verss. lehren, so dafs man es am besten bei dieser Temperatur darstellt, aber nicht über 560°. Das von JÖRGENSEN beschriebene Platintetroxyd ist als nicht existierend zu streichen, denn es ist nur ein Gemisch von Oxyd und Oxydul mit Oxydnatron und W. Auch Platinsesquioxyd, Pt_2O_3, existiert nicht, denn es ist ein Hydrat des Platindioxyds.

Platinoxydul, PtO, und Hydrat. Durch Kochen des Kaliumplatinchlorürs mit berechneter Menge NaOH erhält man den schwarzen Nd., der an der Luft in feuchtem Zustande leicht oxydiert wird, weswegen diese bei der Darst. auszuschliefsen ist. Das Prod. ist frei von Chlorid und NaOH, und sein Rückstand reagiert nach dem Glühen nicht alkalisch. Kleine Mengen CO_2 können absorbiert werden. Das Hydratw. wird sehr schwer abgegeben und bei höherer Temperatur um so schwerer, je weniger Oxydul zu Dioxyd geworden ist. Ganz wasserfrei ist das Oxydul ohne teilweise Zers. bisher nicht erhalten worden. Das reine Präparat ist samtschwarz. Frisch gefällt und feucht ist es ll. in k. HCl zu $PtCl_4$, in verd. HNO_3 und H_2SO_4 und Essigsäure ist es dagegen so gut wie unl. Wenn es getrocknet ist, wird es auch in rauchender H_2SO_4 unl. In $^1/_1$-n. HCl ist es swl., jedoch leicht, wenn $PtCl_4$ zugegen ist, wobei Abscheidung von Pt eintritt. Platinoxydul scheint ein stärkeres Oxydationsmittel als das Dioxyd und ein besseres Reduktionsmittel als das Metall zu sein. H_2O_2 wird heftiger als vom Oxydhydrat zers., und kann Reduktion bis zu Metall erreicht werden. Oxydulhydrat wird von O_2 oxydiert. Kaliumpermanganat wird beim Kochen in H_2SO_4-Lsg. zu MnO_2 reduziert, wobei PtO selbst zu PtO_2 oxydiert wird. (Z. f. anorg. Ch. **40**. 423—64. 30/8. Karlsruhe. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

Organische Chemie.

John Wade und **Horace Finnemore**, *Der Einfluſs von feuchtem Alkohol und Chloräthyl auf den Siedepunkt des Chloroforms.* Über den Inhalt dieser Arbeit ist in der Hauptsache schon S. 413 nach Proceedings Chem. Soc. berichtet worden; das aus Chloroform und H_2O erhaltene binäre Gemisch vom Kp_{760}. 56,1° enthält aber nicht 1% H_2O, wie daselbst angegeben, sondern ca. 2,5%. (J. Chem. Soc. London **85**. 938—49. 31/7. London SE. Guy's Hospital.) HENLE.

W. Ipatieff und **W. Dechanoff**, *Über die Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren an Äthylenkohlenwasserstoffe in essigsaurer und wässeriger Lösung.* (Erste Mitteilung.) Die Anlagerung von HBr in essigsaurer Lsg. an Isobutylen hat gezeigt, daſs als Hauptprod., entsprechend der Regel von MARKOWNIKOFF, sich $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CH_3$ bildet, neben wenig $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Br$. Die Rk. wird an homologen Verbb. weiter studiert. Die Verbb. wurden fast ausschlieſslich nach dem Kontaktverfahren dargestellt.

Anlagerung von 60%ig. HBr in essigsaurer Lsg. *Äthylen* u. *Propylen* verbinden sich nicht mit HBr. *Isopropyläthylen* bildet 40—50% anomalen Produkts $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, der Rest ist $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$. In wss. Lsg. bildet sich nur letztere Verb. *Trimethyläthylen*, geringe Mengen α-Methyläthyläthylen enthaltend, gibt 85—90% $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot C_2H_5$ und 10—15% $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH_3$. In wss. Lsg. bildet sich nur erstere Verb.

Anlagerung von 60%ig. HJ in essigsaurer Lsg. *Propylen* verbindet sich nicht mit HJ. *Isobutylen* gibt nur normales Prod., $(CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CH_3$. *Isopropyläthylen* bildet ebenfalls nur das Jodid $(CH_3)_2CH \cdot CHJ \cdot CH_3$, *Trimethyläthylen* nur die entsprechende *tertiäre* Verb.

Anlagerung von HCl in essigsaurer Lsg. Es wurde möglichst konz. HCl-Lsg. angewendet und die Konzentration durch ständiges Zuleiten von HCl-Gas aufrecht erhalten. *Isobutylen* liefert nur normales Prod., $(CH_3)_2CCl \cdot CH_3$. Die Unters. verlangte nebenbei die Feststellung der Tatsache, daſs $(CH_3)_2CH \cdot CH_2Cl$ in W. vollkommen unl. ist. *Isopropyläthylen* vereinigt sich sehr träge mit HCl zu ausschlieſslich $(CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CH_3$. Die Trennung und Identifizierung obiger Verbb. geschah auf Grund der Löslichkeit tertiärer Halogenverbb. in W. und der Zers. der Bromide durch alkoh. Kali. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 659—69. 20/7. [11/5.] St. Petersburg. Michael-Artillerieakad.) DAUGE.

Edward Charles Cyril Baly und **Cecil Henry Desch**, *Die ultravioletten Absorptionsspektra gewisser Enol-Ketotautomeren. Teil I. Acetylaceton und Acetessigester.* (J. Chem. Soc. London **85**. 1029—41. 31/7. London. University College. — C. **1904**. II. 417.) HENLE.

Georges Viard, *Über die Zusammensetzung der Homologen des Schweinfurter Grüns.* Vf. gewann durch Kochen einer wss. As_2O_3-Lsg. mit der Lsg. von Kupferformiat, -propionat, -butyrat und -isobutyrat in Ggw. eines Überschusses der korrespondierenden SS. die entsprechenden Homologen des Schweinfurter Grüns, die, wie die Analysen ergaben, sämtlich diesem analog zusammengesetzt waren. Das Formiat, $(HCOO)_2Cu + 3(AsO_2)_2Cu$, zersetzt sich erst oberhalb 170°, das Propionat, $(C_3H_5O_2)_2Cu + 3(AsO_2)_2Cu$, und Butyrat, $(C_4H_7O_2)_2Cu + 3(AsO_2)_2Cu$, erst oberhalb 200°. Erfolgt die Darst. dieser Verbb. bei Abwesenheit eines Säureüberschusses, wie dies bei der Darst. des Isobutyrats $(C_4H_7O_2)_2Cu + 2(AsO_2)_2Cu$ von WÖHLER

und SPRINGMANN (LIEBIGs Ann. **94**. 44) der Fall gewesen sein wird, so erhält man Prodd. von abweichender Zus. und Farbe. Man kann aber auch unter diesen Umständen Prodd. von der Zus. des Schweinfurter Grüns erhalten, wenn man nach dem Erscheinen des ersten gelbgrünen, kupferreicheren u. arsenärmeren Nd. diesen abfiltriert und das Kochen sodann fortsetzt. Ebenso gehen diese ersten Ndd. von fehlerhafter Zus. durch Kochen mit einer verd. Lsg. der betreffenden S. in Prodd. von n. Zus. über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 286—88. [25/7.*].) DÜSTERB.

Harald Lundén, *Katalyse von Äthylacetat durch Salpetersäure bei Gegenwart von Alkalinitraten.* Die Verss. wurden bei 25° in der üblichen Weise angestellt, wobei besondere Vorkehrungen getroffen wurden, um Fehler durch Verdunstung des Esters zu vermeiden. Es ergab sich, dafs die Alkalinitrate die Reaktionsgeschwindigkeit pro 0,1 Äquivalent — in der herkömmlichen Weise berechnet — um 2,3% erhöhen; diese Steigerung ist die Hälfte von derjenigen, welche HCl durch Chloride erfährt. Der Einfluſs des $H^{\cdot}$-, des Alkalions und Nitrations auf die Geschwindigkeitskonstante k wird durch die Formel wiedergegeben:

$$k_{HNO_3} = A(1 + a \cdot m_{H^{\cdot}} + b m_{Na^{\cdot}} + d m_{NO_3'})$$

und entsprechend für HCl (mit c statt d), wobei m die Ionenkonzentration bedeutet; m_{Na} kann mit m_K vertauscht werden, ohne dafs die Konstante b ihren Wert ändert. Die Zahlenwerte der Konstanten betragen $A = 304$, $a + c = 0{,}34$, $b + c = 0{,}58$, $a + d = 0{,}18$, $b + d = 0{,}42$. Die untersuchte Neutralsalzwirkung unterscheidet sich wesentlich von derjenigen bei der Zuckerinversion, wo kein Unterschied zwischen HNO_3 und HCl existiert; sie erinnert dagegen an die Verseifung durch Basen, wo Nitrate die Geschwindigkeit verringern, Chloride sie erhöhen. (Arkiv för Kemi 1. 265—76. [April.] Sep.; Z. f. physik. Ch. **49**. 189—98. 9/8. Stockholm. Högskola. Physik. Inst.) MITTASCH.

E. E. Blaise und **A. Courtot**, *Über die Vinyldimethylessigsäure.* Die *2,2-Dimethyl-3-jodglutarsäure* zers. sich den Angaben von BLAISE zufolge (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1463; C. **1903**. II. 282) beim Kochen der wss. Lsg. des Na-Salzes in eine einbasische S., $C_6H_{10}O_2$, und deren Lakton. Diese Säure ist mit der Vinyldimethylessigsäure von PERKIN (J. Chem. Soc. London **81**. 256; C. **1902**. I. 810) identisch. Die weitere Unters. hat nun ergeben, dafs die angebliche Vinyldimethylessigsäure von PERKIN nichts anderes als *Brensterebinsäure*, und das korrespondierende Lakton nichts anderes als *Isocaprolakton* ist. Die Zers. der 2,2-Dimethylglutakonsäure durch Hitze in Brensterebinsäure (PERKIN, l. c.) verläuft also in folgendem Sinne:

$$(CH_3)_2C(COOH) \cdot CH : CH \cdot COOH \longrightarrow (CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot COOH \longrightarrow (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Das von CORSELLI (Gaz. chim. ital. **21**. I. 273; C. **91**. I. 915) beschriebene *Brensterebinsäureanilid* vom F. 153—154° ist, wie eine Nachprüfung ergab, ein Gemisch von Brensterebinsäureanilid vom F. 106° und Terebinsäureanilid vom F. 176° gewesen.

In der *Dimethylisokrotonsäure* von BOUVEAULT (Bull. Soc. Chem. Paris [3] **21**. 1062; C. **1900**. I. 250) liegt wirkliche Vinyldimethylessigsäure vor. Die Konstitution dieser S. ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen $KMnO_4$; wird nämlich die Oxydation mit einer 5%ig. $KMnO_4$-Lsg. ausgeführt u. die auftretende Reaktionswärme nicht unterdrückt, so entsteht in guter Ausbeute Dimethylmalonsäure. Das Ca-Salz der Dimethylisokrotonsäure enthält 5 Mol. Kristallwasser. Die freie S. erstarrt in Chlormethyl zu langen Nadeln und liefert bei der Einw. von H_2SO_4 kein Lakton. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 292—94. [25/7.*].) DÜSTERBEHN.

Giacomo Ponzio, *Über die Isoerukasäure.* P. ALEXANDROFF u. N. SAYTZEFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **24**. 486; C. **93**. II. 638) beschrieben eine *Isoerukasäure*, F. 54—56°, der sie in Analogie mit der von SAYTZEFF (J. f. pr. Chem. [2] **37**. 269 [1888]) erhaltenen *Isoölsäure* die Konstitution $CH_3(CH_2)_{17}CH_2CH:CHCO_2H$ gaben. Die Isoerukasäure spaltet sich jedoch bei der Oxydation mit HNO_3 in *Nonylsäure* u. *Brassylsäure*, ferner geht ihr Dibromid durch alkoh. KOH in *Behenolsäure* über. Darnach hat die Isoerukasäure die Doppelbindung nicht zwischen dem 2. und 3., sondern zwischen dem 13. und 14. Kohlenstoffatom, immer vom Carboxyl aus gerechnet. Sie besitzt demnach dieselbe Konstitution wie die Erukasäure, $CO_2H(CH_2)_{11}CH:CH(CH_2)_7CH_3$, kann daher, entgegen ALEXANDROFF u. SAYTZEFF, kein Strukturisomeres derselben sein. Darst. der Isoerukasäure. Die durch Verseifung von *Kolsaöl* gewonnene, von *Arachissäure* durch Behandlung mit Eg., worin diese unl., befreite *Erukasäure* wurde (100 g) zu PJ_3, bereitet aus 10 g P und 100 g J, gefügt und die so erhaltene *Jodbehensäure* zu einer alkoh. KOH-Lsg. tropfen gelassen. Ausbeute an Isoerukasäure, F. 54°, 50—60%. Einw. von alkoh. KOH auf Dibrombehensäure. Die aus der Isoerukasäure durch Brom in essigsaurer Lsg. erhältliche *Dibrombehensäure*, F. 44—46°, liefert beim 5stünd. Erhitzen im Einschmelzrohr bei 130—140° mit 7—8 Mol. alkoh. KOH die *Behenolsäure*, $C_{22}H_{40}O_2$, F. 57,5°, der Formel $CO_2H(CH_2)_{11}C:C(CH_2)_7CH_3$ [vgl. GROSSMANN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 639) und BARUCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 1867 [1893])]. — Einw. von HNO_3 auf die Isoerukasäure. Beim ½stünd. Erhitzen von 10 g der S. mit 100 g HNO_3, D. 1,4, geht bei Dest. des in viel W. gegossenen Rk.-Prod. mit H_2O-Dampf über ein Gemisch von *Nonylsäure* (10%) $C_9H_{18}O_2$, Kp. 249 bis 251°, isoliert über das Ca-Salz, $(C_9H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$, aus A. glänzende Blättchen, und von *Dinitrononan* (0,1%), als K-Salz, $CH_3(CH_2)_7CKN_2O_4$, aus A. gelbe glänzende Blättchen, isoliert. Der mit H_2O-Dampf nicht flüchtige Teil besteht aus *Brassylsäure*, $CO_2H(CH_2)_{11}CO_2H$, identifiziert durch ihren *Dimethylester*, $C_{15}H_{28}O_4$ (vgl. Vf. und FILETI, Gaz. chim. ital. **23**. II. 382 [1893]). (Gaz. chim. ital. **24**. II. 50—55. 25/7. [Februar.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Giacomo Ponzio, *Über einige neue Säuren der Ölsäurereihe.* I. Mitteilung. 2,3-Ölsäure. Höhere Homologen der Ölsäure $C_nH_{2n}O_2$ mit der Doppelbindung in der Stellung 1,2 lassen sich durch alkoh. KOH aus den entsprechenden gesättigten α-Jodsäuren erhalten, z. B. von *Palmitin-*, *Stearin-*, *Arachin-* und *Behensäuren*. Man verwandelt die letzteren zunächst nach der Methode von HELL u. VOLHARD in die entsprechenden α-Bromsäuren, substituiert durch Erhitzen mit KJ in alkoh. Lsg. das Brom durch Jod und behandelt mit alkoh. KOH. 2,3-Ölsäure. Die von SAYTZEFF (vgl. vorsteh. Ref.) als *Isoölsäure* beschriebene S. hat wahrscheinlich, analog wie die Isoerukasäure, dieselbe Konstitution wie die gewöhnliche Ölsäure, d. h. entgegen SAYTZEFF die Formel $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7CO_2H$. Zur Darst. der bisher unbekannten *2,3-Ölsäure* $CH_3(CH_2)_{14}CH:CHCOOH$ wurde zunächst die bereits von HELL u. SADOMSKY (Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2392 [1891]) beschriebene α-Bromstearinsäure, $CH_3(CH_2)_{15}CHBr\cdot COOH$, durch allmählichen Zusatz von 80 ccm über KBr destilliertem und über wasserfreiem $CaCl_2$ getrocknetem Brom zu 100 g trockener, fein gepulverter Stearinsäure u. 8 g rotem, mit verd. NH_3 gewaschenem und getrocknetem Phosphor bereitet. Aus PAe. dicke, gelbe, glänzende Prismen, $C_{18}H_{35}O_2Br$, F. 57—58°. Die daraus durch 6—8stünd. Erhitzen mit 5%ig. alkoh. KJ-Lsg. gewonnene *α-Jodstearinsäure*, $CH_3(CH_2)_{15}CHJCOOH$, aus A. oder PAe. weiße, lichtbeständige Blättchen, F. 66°, l. in den gewöhnlichen organischen Solvenzien mit Ausnahme von A. und PAe., bildet beim 6stünd. Erhitzen mit der gleichen Menge KOH, gel. in der doppelten Menge A., die *2,3-Ölsäure* $C_{18}H_{34}O_2$, neben der *α-Oxystearinsäure*, $CH_3(CH_2)_{15}CHOHCOOH$, aus Chlf. weiße Prismen,

F. 90—91° (HELL u. SADOMSKY: F. 85°), fast unl. in k. PAe. [Na-Salz, $CH_3(CH_2)_{15}$·$CHOHCO_2Na$, aus A. weifse Blättchen.] Die *2,3-Ölsäure* kristallisiert aus A. in Blättern oder weifsen Nadeln, F. 59°, nach dem Schmelzen bei 52° erstarrend, all. in Ä. und in Chlf., wl. in k. A., l. in PAe.; liefert beim Schmelzen mit KOH *Palmitin-* und *Essigsäure*. Salze der 2,3-Ölsäure: Na-Salz, $C_{18}H_{33}O_2Na$, aus A. Prismen, l. in. W., swl. in k. A. Ca-Salz, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ca + H_2O$, aus A. weifse Kristalle. Ba-Salz, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$, unl. in W. und in A. Ag-Salz, $C_{18}H_{33}O_2Ag$, am Licht sich schwärzend, unl. in W. und A. *Äthylester*, $C_{20}H_{38}O_2$, aus der Lsg. der 2,3-Ölsäure in absol. A. beim Durchleiten eines trockenen HCl-Stromes. F. 15°, Kp. über 360°, unl. in W., mischbar mit den gewöhnlichen organischen Solvenzien. *Amid der 2,3-Ölsäure*, $C_{18}H_{35}ON$, B. beim Erhitzen der Ölsäure mit etwas überschüssigem PCl_5 u. Eingiefsen der Fl. in konz. NH_3. Aus A. Prismen, F. 107 bis 108°, fast unl. in Ä. und Lg., l. in w. A., Bzl., Aceton und k. Chlf. *Dibromid der 2,3-Ölsäure* (*2,3-Dibromstearinsäure*), $CH_3(CH_2)_{14}CHBrCHBrCOOH$. B. beim gelinden Erhitzen von 2,3-Ölsäure mit der theoretischen Menge Brom, gel. in Chlf. oder in W. Aus PAe. weifse Prismen, F. 72°, l. auch in den anderen organischen Solvenzien. (Gaz. chim. ital. **34**. II. 77—85. 25/7. [März.] Turin. Chem. Univ.-Inst.)
ROTH-Breslau.

Louis Dubreuil, *Einwirkung von Pyridin, Chinolin und Chinaldin auf Brombernsteinsäure*. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 908—13. 5/8. — C. **1904**. I. 262.)
DÜSTERBEHN.

Louis Dubreuil, *Einwirkung von Pyridin, Chinolin und Chinaldin auf Dibrombernsteinsäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1904**. I. 262). Nachzutragen ist folgendes. Das Monopyridin- und Monochinaldinsalz der *Dibrombernsteinsäure* kristallisieren mit 1 Mol., das Dichinolinsalz mit 2 Mol. Kristallw. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 914—20. 5/8. Chem. Lab. d. École norm. sup.)
DÜSTERBEHN.

A. Hilger, *Zur Kenntnis der im rechtsdrehenden Koniferenhonig vorkommenden Dextrine*. Vf. faſst das Ergebnis seiner Unters. dahin zusammen: Als normaler Bestandteil der Honige, sowohl des Koniferenhonigs, als auch des Blütenhonigs, muſs die *Äpfelsäure* betrachtet werden. Die Dextrine des Koniferenhonigs lassen sich durch Fällen mit Mischungen von Methyl- und Äthylalkohol als einheitliche Körper darstellen. Dieselben sind als Übergangsstadien von Stärke zu Zucker zu betrachten, und zwar nicht etwa als ein Gemenge von Dextrin u. Zucker, sondern als einheitliche Körper vom Charakter der Achroodextrine. Jeder Koniferenhonig enthält ein ihm eigentümliches Dextrin von konstanter spezifischer Drehung, das entweder dem Stärkedextrin oder dem Zucker näher stehen kann. Die Dextrine verschiedener Honige haben ungleiche spezifische Drehung. Isoliert wurde aus vier typischen Koniferenhonigen je ein Dextrin mit dem spezifischen Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +157{,}00°$; $+131{,}28°$; $125{,}59°$; $+119{,}90°$.

Das Dextrin mit $[\alpha]_D = +157°$ zeigt typischen Dextrincharakter, besitzt die empirische Formel $C_6H_{10}O_5$ und ist gegen schwächere SS. äuſserst widerstandsfähig. Nur Salzsäure führt vollständige Inversion herbei. Die übrigen drei Dextrine stehen dem Zucker näher, sie werden durch schwache SS. leichter hydrolysiert. Alle vier Dextrine reduzieren FEHLINGsche und OSTsche Lsg., sowie SOLDAINIs Reagens nicht; erst nach einigem Kochen tritt Hydrolyse durch das Alkali und infolgedessen Abscheidung von Kupferoxydul ein. Sie wirken auf BARFOEDs Reagens auch nach langem Kochen nicht ein. Die Honigdextrine sind nicht imstande, Osazone zu bilden. Das Dextrin mit $[\alpha]_D = +157°$ wird von kräftig wirkenden Gärungsorganismen nicht unter Gasentw. angegriffen. Sehr wahrscheinlich findet jedoch eine Assimilation dieses Dextrins statt, was bei Oberhefe 25/III bestimmt nachgewiesen werden konnte. Die übrigen Dextrine werden dagegen unter

Gasentw. angegriffen, immerhin gehören sie noch zu den schwer vergärbaren Substanzen. Ober- und untergärige Bierhefen, sowie gewisse Arten von wilden Hefen aus den Gattungen Saccharomyces und Schizosaccharomyces wirken energischer als die Mehrzahl der untersuchten Weinhefen auf die Honigdextrine ein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 110—26. 1/7. München.) WOY.

Alfred Coehn u. **Stefan Jahn**, *Über die elektrolytische Reduktion der Kohlensäure.* Durch Aufnahme von Zersetzungskurven suchten die Vff. nachzuweisen, ob Reduktion bei Elektrolyse eintritt. Sie fanden, dafs in stark sauren Lsgg. an Pt, Pd, Ni, C, Hg die Kurvenform ungeändert bleibt, wenn auch die Fl. mit CO_2 gesättigt wird. Mit $NaHCO_3$ und K_2SO_4 und Einleiten von CO_2 bei Stromdichten von 0,001 Amp./qcm und Zimmertemperatur zeigte sich bei Titrationen mit Permanganat in der Tat die Anwesenheit eines Reduktionsprod. Dieses war *Ameisensäure* und wurde als solche nach von LIEBEN durch das Bariumsalz identifiziert. Formaldehyd und andere mögliche Verbb. wurden nie nachgewiesen. Für das Gelingen der Reduktion müssen bezüglich des Kathodenmaterials bestimmte Bedingungen innegehalten werden, besonders geeignet erwies sich bisweilen amalgamiertes Zink. Derselbe Zinkcylinder nimmt bei wiederholter Verwendung in seiner Wirkung rasch zu. Dieser Zustand ist aber labil und verschwindet plötzlich. Die Elektrode bleibt dann dauernd unbrauchbar. Die erzielte Aktivierung scheint durch Überschreiten einer bestimmten Stromdichte aufgehoben zu werden. Es gelang schliefslich, durch Vermeidung von Stromschwankungen einen stabilen und wirksamen Zustand zu erhalten, so dafs bei heftiger Durchmischung der Fl. und Einleiten von CO_2 an drei Stellen die Stromdichte auf den 10fachen Betrag gesteigert werden konnte. Reine wss. Lsgg. von CO_2 geben auch Ameisensäure, aber in schlechter Ausbeute. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2836—42. 23/7. [28/6.] Göttingen. Inst. f. phys. Chem.) MEUSSER.

Henry T. Upson, *Die molekulare Umlagerung von Aminophenylalkylkohlensäureestern.* III. (Vgl. STIEGLITZ und UPSON, S. 94.) Bei Beginn der Unterss. über die Umlagerung von Aminophenylcarbonaten war nur die Verb. bekannt, die RANSOM durch Kondensation von Chlorameisensäureäthylester mit o-Nitrophenol in alkal. Lsg. und Reduktion des o-Nitroderivats erhalten hat. Vf. hat nach derselben allgemeinen Methode, von anderen Nitrophenolen ausgehend eine Reihe neuer Verbb. derselben Klasse dargestellt. Da die isomeren Nitroverbb. sich häufig nur schwer voneinander trennen lassen, müssen sie langwierigen Reinigungsprozessen unterworfen werden, damit von zweifellos reinen Verbb. ausgegangen wird. Die Unbeständigkeit der Aminoverbb. bedingt in jedem Falle eine genaue Erforschung der Reduktionsbedingungen, wenn sie in guter Ausbeute aus den Nitrophenylalkylcarbonaten erhalten werden sollen.

Experimenteller Teil. *p-Nitrophenylmethylcarbonat.* B. durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf p-Nitrophenol in alkal. Lsg. Weifse M., F. 111 bis 112°, l. in Ä. und A. Das *Hydrochlorid des p-Aminophenylmethylcarbonats*, $C_6H_4(OCO_2CH_3)^1(NH_2Cl)^4$, wird durch Reduktion der p-Nitroverb. mittels $SnCl_2$ und HCl nach RANSOMs Methode (Amer. Chem. J. **23**. 48; C. **1900**. I. 413) in guter Ausbeute erhalten, läfst sich aber nur schwierig reinigen. Bei mehrstündigem Verweilen unter W. zeigt es keine Tendenz zur Umlagerung. — *o-Nitrophenylmethylcarbonat*, gelbes Öl, das bei der Reduktion mit Zinn und HCl in der Kälte das *Hydrochlorid des o-Aminophenylmethylcarbonats*, $C_6H_4(OCO_2CH_3)^1(NH_2Cl)^2$, in guter Ausbeute (80%) liefert (vgl. STIEGLITZ u. UPSON, l. c.). — *2-Nitro-4-methylphenyläthylcarbonat*, $C_6H_3(OCO_2C_2H_5)^1NO_2{}^2CH_3{}^4$. B. durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf o-Nitro-p-kresol in alkal. Lsg. Gelbe Kristalle (aus A.), F. 55°

o-Nitro-p-kresol, F. 34°, wird leichter und in besserer Ausbeute als nach der von BRASCH u. FREYSS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 1960; C. **91**. II. 470 angegebenen Methode erhalten durch Nitrieren von p-Toluidin, Diazotieren des rohen Amins u. Dest. des Prod. mit Wasserdampf). Durch Reduktion des Nitrokresylcarbonats mit gepulvertem Sn und HCl in der Kälte und Einw. von W. auf das Reduktionsprod. wird *3-Methyl-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_3(NHCO_2C_2H_5)^1CH_3^2OH^6$, erhalten. Weiße Nadeln (aus A.), F. 101°, l. in Alkali, unl. in S. Findet während der Reduktion zu starke Erwärmung statt, so wird ein konstant bei 77° schmelzendes Gemisch des Urethans mit *Carbonyl-o-amino-p-kresol*, $C_6H_3O^1 \cdot NHCO^2 \cdot CH_3^4$, erhalten. Diese Verb. entsteht aus dem Urethan unter Abspaltung von Alkohol beim Erhitzen über 110°. Weiße Nadeln (aus W.), F. 128°, l. in A., Ä., Chlf. 3-Methyl-6-oxyphenylurethan wurde auch durch Kondensation von o-Aminokresol mit Chlorameisensäureäthylester dargestellt. Das *Hydrochlorid des 2-Amino-4-methylphenyläthylcarbonats*, $C_6H_3(OCO_2C_2H_5)^1(NH_3Cl)^2CH_3^4$, lagert sich sehr leicht in das Urethan um. Es wurde erhalten durch Einw. von konz. HCl und granuliertem Sn auf die Nitroverb., F. 135° (unter Zers.), l. in A., alkoholhaltigem Ä. u. verd. S. Chloroplatinat, $C_{20}H_{30}O_6N_2PtCl_6$, gelber Nd., F. 171° unter Schwärzung, l. in A., unl. in Ä. — *2-Nitro-5-methylphenyläthylcarbonat*, $C_{10}H_{11}O_5N$. B. aus 2-Nitro-m-kresol (F. 56°) analog wie bei der 4-Methylverb. Gelbes Öl, das bei —5° erstarrt. *Hydrochlorid des 2-Amino-5-methylphenyläthylcarbonats*, $C_6H_3(OCO_2C_2H_5)^1(NH_3Cl)^2CH_3^5$. B. analog wie bei der isomeren Verb. *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{30}O_6N_2PtCl_6$. Das Hydrochlorid gibt bei der Einw. von W. *4-Methyl-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_3(NHCO_2C_2H_5)^1CH_3^4OH^6$. Weiße Kristalle (aus W.), F. 95°, l. in A., Ä., Chlf., unl. in S., l. in Alkali. — *2-Nitro-6-methylphenyläthylcarbonat*, $C_{10}H_{11}O_5N$, aus o-Nitro-o-kresol (F. 70°), wie bei den isomeren Verbb. Gelbe Nadeln (aus A. + W.), F. 32—33°, bleibt leicht ölförmig. Gibt bei der Reduktion mit konz. HCl u. granuliertem Sn nur schwierig das *Hydrochlorid des 2-Amino-6-methylphenyläthylcarbonats*, $C_6H_3(OCO_2C_2H_5)^1(NH_3Cl)^2CH_3^6$, ll. in W., l. in A., unl. in Ä. *Chloroplatinat*, $C_{20}H_{30}O_6N_2PtCl_6$. Aus der wss. Lsg. des Hydrochlorids scheidet sich beim Stehen *5-Methyl-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_3(NHCO_2C_2H_5)^1CH_3^5OH^6$, aus. Weiße Nadeln (aus W.), F. 74—76°, l. in A. u. Ä., unl. in S., l. in Alkali. — *4-Chlor-2-nitrophenyläthylcarbonat*, $C_9H_8O_5NCl$, aus 4-Chlor-2-nitrophenol und Chlorameisensäureäthylester. Fast weiße Kristalle (aus A.), F. 60°. *4-Chlor-2-nitrophenol* (FAUST u. SAAME, LIEBIGs Ann. Suppl. **7**. 191) wird am besten durch Nitrieren von reinem p-Chlorphenol dargestellt. Das *Hydrochlorid des 4-Chlor-2-aminophenyläthylcarbonats*, $C_6H_3(OCO_2C_2H_5)^1(NH_3Cl)^2Cl^4$, wird durch Reduktion des Nitroesters mit konz. HCl und granuliertem Sn bei ca. 10° erhalten. Weiße M., zl. in konz. HCl und Eg.; unl. in W. und Alkali; l. in A.; unl. in Bzl. u. Chlf. — Chloroplatinat, $C_{16}H_{22}O_6N_2Cl_2PtCl_6$, gelbe Nadeln, die sich bei ca. 140° etwas zers. und bei 175—180° erweichen. Bei kürzerer Einw. von sd., oder längerem Stehen mit k. W. geht das Hydrochlorid in *3-Chlor-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_3(NHCO_2C_2H_5)^1Cl^3OH^6$, über. Weiße Kristalle, F. 136—137°, unl. in S., l. in A., Ä. und Alkali. Wurde auch durch Kondensation von 4-Chlor-2-aminophenol mit Chlorameisensäureester dargestellt. Das Urethan ist außerordentlich beständig und geht erst bei längerem Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol in *Carbonyl-4-chlor-2-aminophenol*, $C_6H_3 \cdot O^1 \cdot NHCO^2 \cdot Cl^4$, über. Weiße Nadeln (aus W.), F. 184—185°. — *6-Chlor-2-nitrophenyläthylcarbonat*, aus 6-Chlor-2-nitrophenol, bei —15° nicht erstarrendes Öl. 6-Chlor-2-nitrophenol wurde dargestellt durch Nitrieren von o-Chlorphenol (LIEBIGs Ann. **173**. 307). Aus dem Nitroester wird in üblicher Weise das Hydrochlorid des *6-Chlor-2-aminophenyläthylcarbonats*, $C_6H_3(OCO_2C_2H_5)^1(NH_3Cl)^2Cl^6$, erhalten. Voluminöser Nd., F. 126—127° unter Zers., l. in A., unl. in W. und Alkali, wl. in S. Bei gelindem Erwärmen mit W. geht es in

5-Chlor-6-oxyphenylurethan, $C_6H_2(NHCO_2C_2H_5)^1Cl^5OH^6$, über. Weifse Nadeln, F. 92 bis 93°, l. in A., Ä., Alkali; unl. in S. — *4-Brom-2-nitrophenol*, F. 88°, wurde dargestellt durch Nitrieren von p-Bromphenol mit rauchender HNO_3 in eisessigsaurer Lsg. p-Bromphenol (vergl. HAND, LIEBIGs Ann. **234**. 136) wird am besten durch Dest. in vacuo (Kp_{50}. 150°) gereinigt. *4-Brom-2-nitrophenyläthylcarbonat*, grofse, durchscheinende Platten, F. 76°, Hydrochlorid des *4-Brom-2-aminophenyläthylcarbonats*, $C_6H_2(OCO_2C_2H_5)^1(NH_2Cl)^2Br^4$, F. 136—137°. Gibt bei Einw. von sd. W. *3-Brom-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_2(NHCO_2C_2H_5)^1Br^3OH^6$. Weifse Nadeln, F. 140—142°, l. in A., Ä., Chlf., Alkali; unl. in S. — Bei Darst. von 4-Chlor-2-nitrophenol nach der Methode von FAUST und SAAME (l. c.) wird als Nebenprod. 4,6-Dichlor-2-nitrophenol (F. 122°) erhalten. Dieses wurde in der üblichen Weise in *4,6-Dichlor-2-nitrophenyläthylcarbonat* übergeführt. Gelbe Kristalle, F. 38—39°. Die Ausbeute ist in diesem Fall weniger gut, als bei den analogen Estern, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung. Das *Hydrochlorid des 4,6-Dichlor-2-aminophenyläthylcarbonats*, $C_6H_2(OCO_2C_2H_5)^1(NH_2Cl)^2Cl_2^{4,6}$, kann nur schwierig rein erhalten werden, weil der Ester durch KOH auch in der Kälte sehr leicht verseift wird. (Die Reinigung der Hydrochloride geschah in der Regel in der Weise, dafs das rohe Reduktionsprod. in der Kälte mit KOH und wenig W. enthaltendem Ä. behandelt und aus der äth. Lsg. das reine Hydrochlorid durch Einleiten von HCl-Gas ausgefällt wurde.) Weifse Kristallm., F. 132—135° unter Zers., l. in A., unl. in W., Alkali oder S. Wird die alkoh. Lsg. mit wenig W. versetzt, so wird das Amin sehr schnell in *3,5-Dichlor-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_2(NHCO_2C_2H_5)^1Cl_2^{3,5}OH^6$, umgelagert. Wurde auch aus 4,6-Dichlor-2-aminophenol und Chlorameisensäureester dargestellt, F. 125°. — *4-Chlor-6-brom-2-nitrophenol*, F. 125°, wurde dargestellt durch Bromieren von 4-Chlor-2-nitrophenol in eisessigsaurer Lsg. bei hoher Temperatur (Methode von LING, J. Chem. Soc. London **55**. 588). Kondensiert sich mit Chlorameisensäureester ebenfalls nur langsam zum *4-Chlor-6-brom-2-nitrophenyläthylcarbonat*, gelbe Prismen (aus A.), F. 48—49,5°. *Hydrochlorid des 2-Amino-4-chlor-6-bromphenyläthylcarbonats*, $C_6H_2(OCO_2C_2H_5)^1(NH_2Cl)^2Cl^4Br^6$, konnte nicht vollkommen rein erhalten werden. F. 131—132° unter Zers., unl. in W. Wird durch Zusatz der gleichen Menge W. zur alkoh. Lsg. in kurzer Zeit in *3-Chlor-5-brom-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_2(NHCO_2C_2H_5)^1Cl^3Br^5OH^6$, umgelagert. F. 116—118°, l. in Alkali, unl. in S. Die Anhäufung negativer Gruppen wirkt beschleunigend auf die Umlagerung ein. — *4-Brom-2-nitro-6-methylphenyläthylcarbonat*, aus 4-Brom-6-nitro-2-kresol (F. 88°, ZINCKE u. WAGNER, Diss. WAGNER **1899**) und Chlorameisensäureester. Die Rk. verläuft, wie bei anderen Phenolen mit eingeschlossener OH-Gruppe, nur langsam. F. 61—62°, l. in A., Ä., Chlf. *Hydrochlorid des 2-Amino-4-brom-6-methylphenyläthylcarbonats*, $C_6H_2(OCO_2C_2H_5)^1(NH_2Cl)^2Br^4CH_3^6$. F. 173—178° unter Zers., wird dunkel bei 137—143°, l. in A., unl. in W. Wird durch W. scheinbar nicht benetzt, geht aber beim Erwärmen leicht in Lsg. unter Umlagerung in *3-Brom-5-methyl-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_2(NHCO_2C_2H_5)^1Br^3CH_3^5OH^6$, F. 123°. — *2-Nitro-4-methyl-6-bromphenyläthylcarbonat*, aus 2-Nitro-6-brom-4-kresol (F. 69°) und Chlorameisensäureester. F. 84—85°. *Hydrochlorid des 2-Amino-4-methyl-6-bromphenyläthylcarbonats*, $C_6H_2(OCO_2C_2H_5)^1(NH_2Cl)^2CH_3^4Br^6$. F. 142—143° unter Zers., l. in etwas A. enthaltendem Ä., unl. in W. Lagert sich etwas schwerer als die isomere Verb. in *3-Methyl-5-brom-6-oxyphenylurethan*, $C_6H_2(NHCO_2C_2H_5)^1CH_3^3Br^5OH^6$, um. F. 83°, l. in A., Ä., Alkali; unl. in S.

IV. 2-Amino-4-chlorphenylacetat. Durch Reduktion von o-Nitrophenylbenzoat haben HÜBNER u. STÜNKEL (LIEBIGs Ann. **210**. 384, vgl. dazu BÖTTCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 631) an Stelle des Aminoesters die Anhydrobase, $C_6H_5C:N\cdot C_6H_4O$, erhalten, die beim Kochen mit W. in Benzoyl-o-aminophenol,

$C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4OH$, übergeht. Verss. BÖTTCHERs (Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 1933), analoge Verbb. aus dem o-Nitrophenylacetat darzustellen, verliefen negativ. Da das Hydrochlorid des 4-Chlor-2-aminophenyläthylcarbonats (siehe oben) überraschender Weise in W. unl. ist, nahm Vf. an, daſs bei dem entsprechenden Acetat ein paraständiges Cl-Atom die gleiche Wirkung ausüben und sich deshalb als erste Verb. dieser Art das 4-Chlor-2-aminophenylacetat würde darstellen lassen. Trotzdem das *Hydrochlorid des 2-Amino-4-chlorphenylacetats* in W. leicht l. ist, gelang es, diese Verb. darzustellen. Bei Einw. von W. geht sie in Acetyl-2-aminochlorphenol über, aber nicht unter intermediärer B. einer Anhydrobase, sondern durch molekulare Umlagerung:

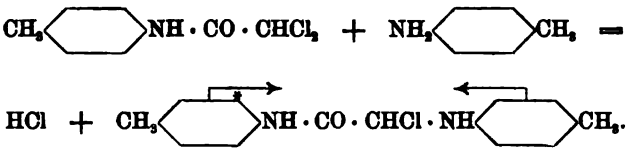
$$CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_3Cl \longrightarrow HO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot COCH_3 + HCl.$$

Auch der freie Aminoester konnte erhalten werden. Derselbe geht spontan in das isomere Phenol über. Durch Erhitzen des Acetylaminochlorphenols wurde die Anhydrobase erhalten.

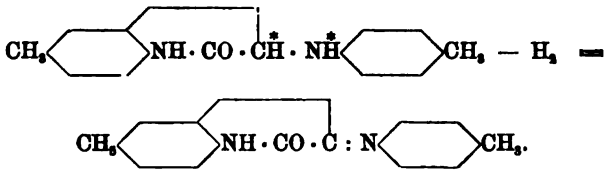
4-Chlor-2-nitrophenylacetat. B. 4-Chlor-2-nitrophenol wird mit geschmolzenem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid mehr als 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Kann in analoger Weise, wie bei den Nitrophenylcarbonaten in das *Hydrochlorid des 4-Chlor-2-aminophenylacetats*, $C_6H_3(OCOCH_3)^1(NH_3Cl)^2Cl^4$, übergeführt werden. F. 105—107°. *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{18}O_4N_2Cl_2PtCl_6$, unl. in W. Beim Eindunsten der äth. Lsg., die bei Einw. von KOH und Äther auf das rohe Reduktionsprod. erhalten wird, hinterbleibt das freie *4-Chlor-2-aminophenylacetat*, $C_6H_3Cl(NH_2)(OCOCH_3)$. Weiſse, beim Stehen an der Luft rot werdende Nadeln, F. 73—74°, unl. in Alkalien; l. in SS., Chlf., Bzl.; wl. in Lg. Bei eintägigem Stehen geht der Ester in *Acetyl-2-amino-4-chlorphenol*, $C_6H_4(OH)^1(NHCOCH_3)^2Cl^4$, über. Wurde auch durch Acetylieren von 2-Amino-4-chlorphenol dargestellt. F. 176°, l. in Alkali. Beim Erhitzen über den F. wird W. abgespalten und *Äthenyl-4-chlor-2-aminophenol*, $CH_3C : N \cdot C_6H_3Cl \cdot O$, gebildet. Weiſse, angenehm riechende Nadeln, F. 53—54°, Kp. 218—220°, l. in verd. S., unl. in Alkali, l. in Ä., A., Bzl., Chlf. — Hydrochlorid, F. 129—130,5°, unl in Alkali, wl. in W., l. in verd. S., A., Chlf., swl. in Bzl. Geht an der Luft unter Abgabe von HCl wieder in die Anhydrobase über. Chloroplatinat, $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2PtCl_6$, gelber Nd., swl. in A., unl. in Bzl., Chlf., Lg. Wird durch W. zers. (Amer. Chem. J. **32**. 13—43. Juli. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

Gustav Heller, *Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und die Toluidine.* Die Umsetzung dihalogensubstituierter Essigsäuren mit aromatischen Basen verläuft, wie die bisherigen Unterss. darüber zeigen (P. J. MEYER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 925. 2261; G. DUISBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 190) nicht immer in demselben Sinne. Die für die Einw. von Dichloressigsäure auf p-Toluidin von DUISBERG gegebene Erklärung entbehrte insofern der Sicherheit, als es ihm nicht gelang, einige Zwischenprodd. der Rk. zu fassen; alle aus der experimentellen Unters. sich ergebenden Tatsachen schienen aber mit der Auffassung vereinbar, daſs die Base mit der Dichloressigsäure zunächst ein Toluidid bildet. Vf. ging infolge dessen von fertigem *Dichlor-p-acettoluid* aus und lieſs hierauf p-Toluidin einwirken; das Ergebnis des Vers. lieferte den Beweis, daſs die DUISBERGsche Interpretation des Vorganges dem wirklichen Verlaufe sehr nahe kommt.

In dem untersuchten Falle ist der Verlauf der Rk. folgender: es wird zunächst 1 Mol. Base fixiert unter Austritt von HCl, wobei sich ein hypothetisches Zwischenprod. bildet:



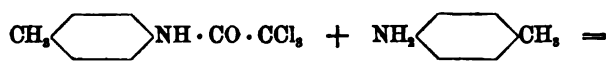
Dieses Molekül stellt eine langgestreckte Kette dar, und man muſs annehmen, daſs sie Schwingungen (s. darüber später) erleidet, wodurch die beiden Tolyle und damit auch die übrigen Glieder der Kette sich einander nähern, wie dies durch die Pfeile angedeutet ist. Dadurch wird die Möglichkeit einer weiteren Rk. geboten, u. das mit einem * versehene H-Atom tritt mit dem Chloratom unter Ringschlieſsung aus. Derselbe Vorgang spielt sich bei der Einw. von Dichloressigsäure auf p-Toluidin ab; die B. des hypothetischen Zwischenprod. muſs sich in diesem Falle ebenfalls vollziehen, indem neben dem Austausch eines Chloratoms gegen den basischen Rest gleichzeitig das Carboxyl substituiert wird. Der weitere Vorgang ist dann in beiden Fällen derselbe: es bildet sich *p-Toluylamino-p-methyloxindol*, und daraus durch Oxydation *p-Methylisatin-p-toluylimid:*

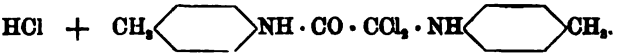


Läſst man Dichloracetanilid auf Anilin einwirken, so ist der primäre Verlauf der Rk. derselbe; es findet alsdann aber keine Ringschlieſsung statt, sondern das zweite Cl-Atom wird gegen eine Anilidogruppe ausgetauscht u. es entsteht *Dianilidoacetanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5)_2$, farblose Kristallnadeln, F. 141—142°. Der analoge Vorgang findet statt bei der Wechselwirkung zwischen Dichloracetanilid und o-Toluidin; es wird dabei *Di-o-toluidoacetanilid*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$, F. 166,5—167,5°, erhalten.

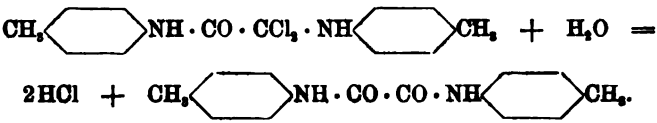
Es war nun von Interesse zu sehen, ob eins der beiden Methyle, die offenbar von Einfluſs auf die Schwingungsbahn des hypothetischen Zwischenprod. sind, bereits die Ringschlieſsung ermöglichen kann. Aus diesem Grunde wurde einerseits Dichloracetanilid mit p-Toluidin, andererseits Dichloracet-p-toluid mit Anilin in Rk. gebracht. Beide Prodd. konnten nicht kristallisiert erhalten werden; das erste war nach Entfernung unveränderten Dichloracetanilids noch stark chlorhaltig, sehr wahrscheinlich bleibt also die Rk. bei der ersten Umsetzung stehen, u. das Cl-Atom läſst sich nicht mehr gegen einen basischen Rest austauschen. Im zweiten Falle entsteht eine Verb., die nach ihrer Löslichkeit in verd. SS. jedenfalls ein Homologes des Dianilidoacetanilids ist. Demnach übt ausschlieſslich das Vorhandensein zweier Methyle einen bedeutenden Einfluſs auf die Schwingungsamplitude des Moleküls aus, und zwar so, daſs die Ringschlieſsung nicht mehr erfolgt, wenn ein CH_3 fehlt.

Da das p-Methylisatin-p-toluylimid als Oxydationsprod. des p-Toluylamino-p-methyloxindols auftritt, so lag die Möglichkeit vor, daſs dieses sekundäre Prod. primär entstände, wenn man *Trichloracet-p-toluid* (aus Trichloracetylchlorid und p-Toluidin in Bzl.; F. 113°) auf p-Toluidin einwirken lieſse. Die Umsetzung vollzieht sich indessen so, daſs zunächst ebenfalls ein p-Toluidinrest in das Molekül eintritt:





Dieses Zwischenprod hat aber die Eigenschaften eines Ketochlorids, aus welchem durch H_2O unter Abgabe zweier Moleküle HCl sich die Ketongruppe bildet. Als Endprod. ließs sich *Oxa-p-toluid* feststellen:



In genau derselben Weise verläuft die Einw. von *Trichloracetanilid* auf Anilin; hierbei wird *Oxanilid* erhalten.

Mittels der so gefundenen neuen Methode zur Darst. arylierter Oxamide gelingt auch die Einführung zweier verschiedener, basischer Reste. So entsteht aus Trichloracetanilid und p-Toluidin *Phenyl-p-tolyloxamid*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, F. 206°. Dieselbe Verb. bildet sich ferner durch Wechselwirkung von Trichloracet-p-toluid und Anilin.

Bei der großen Verschiedenheit, welche die beiden Homologen des Anilins in ihrer Wechselwirkung mit der Dichloressigsäure aufweisen, war es wünschenswert, experimentelle Daten über das Verhalten der Base selbst gegen die halogenisierte S. kennen zu lernen. Die ersten Spuren einer kristallisierten Substanz wurden erhalten, als die wss. Lsg. der Dichloressigsäure bei Ggw. von Na-Acetat mit Anilin erhitzt wurde. Das hierbei erhaltene Öl wurde von der wss. Schicht befreit, durch verd. Essigsäure von überschüssiger Base geschieden und dann mit Amylalkohol versetzt; nach mehrmonatigem Stehen sonderten sich in der Winterkälte gelbe Aggregate ab. Diese zeigten große Ähnlichkeit mit der gelben Verb., die in naher Beziehung zu einer von BÖTTINGER (LIEBIGS Ann. **198**. 222) durch Einw. von Glyoxylsäure auf Anilin erhaltenen Substanz steht. Bei der Wechselwirkung zwischen Dichloressigsäure und Anilin, die im Verhältnisse 1 : 1 erfolgt, treten, wie die Analyse der reinen Verbb. zeigte, 2 Mol. HCl aus nach folgendem Schema: $C_2H_2O_2Cl_2 + C_6H_5NH_2 = C_8H_7O_2N + 2HCl$, wobei zwei isomere Verbb. (α u. β) neben einer dritten, die sich als Anilinderivat einer der beiden erwiesen hat, erhalten werden. Eine Trennung der Verbb. gelang erst, als die Beobachtung gemacht wurde, daß wss. Na-Acetatlsg. lösend wirkt; zur Reindarst. verfährt man daher so, daß man einen Teil des Rohprod. mit der zehnfachen Menge einer 10%igen Na-Acetatlsg. auf dem Wasserbade 5—10 Minuten lang erhitzt und heiß filtriert. Der in Na-Acetatlsg unl. Rückstand scheint hauptsächlich aus Anilidsäuren, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CO_2H)C : C(C_6H_4 \cdot NH_2)CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, zu bestehen; sie werden von der Na-Acetatlsg. der α-Säure in ziemlicher Menge aufgenommen und können davon nur durch wiederholtes Lösen getrennt werden. Aus dem Filtrate fällt beim Erkalten ein bräunlich-gelber Körper aus; dieser wird von neuem in demselben Verhältnisse mit 10%iger Na-Acetatlsg. behandelt u. mit der aus dem Filtrate sich wieder abscheidenden Verb. wiederholt man diese Operation noch mehrmals, bis das Ausgeschiedene sich beim Erwärmen völlig in Na-Acetatlsg. löst. Die so erhaltene Substanz ist die α-Verb.; sie löst sich in der Kälte in sehr verd. Acetatlsg. (1—2%) nur schwierig, besser dagegen beim Erwärmen und scheidet sich daraus, leichter noch aus 10%iger Lsg., beim Erkalten in feinen, hellgelben Aggregaten (mkr. kleinen, strukturlosen Kügelchen) ab. Säuert man die vereinigten, hellgelb gefärbten Mutterlaugen mit verd. Essigsäure an, so fällt die der vorigen isomere β-Verb. aus; diese löst sich aber schon bei Zimmertemperatur in sehr verd. Na-Acetatlsg. mit schwach gelber Farbe auf, in konz. Lsgg. ist sie bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls

schwerer l., leichter in der Wärme, beim Erkalten sich in mkr. Kügelchen abscheidend. Charakteristisch unterscheiden sich beide Verbb. in ihrem Verhalten gegen verd. S.: suspendiert man einen Teil β-Verb. in der 150-fachen Menge W. und setzt etwa 1,5 Tle. konz. HCl hinzu, so geht die Verb. in Lsg., während die α-S. unter den gleichen Bedingungen ungel. bleibt. Sehr verd. H_2SO_4 löst die β-S. nur beim Erwärmen, beim Erkalten fällt sie wieder aus; die α-S. wird auch beim Erwärmen nur sehr schwer gelöst.

Beim Erhitzen verhalten sich beide SS. gleich, oberhalb 270° färben sie sich bei weiterem Erwärmen langsam dunkel, sintern etwas zusammen und blähen sich dann auf; bei reinen Substanzen erfolgt demnach keine Anhydridbildung. Die Salze beider Isomeren zeigen wenig Charakteristisches; die Alkalisalze sind in W. ll., besitzen dunkelgelbe bis braune Farbe u. kristallisieren nicht. Auch die Erdalkalisalze bieten nichts Erwähnenswertes; amorph sind die durch doppelte Umsetzung aus den neutralen Alkalisalzen erhaltenen Metallsalze.

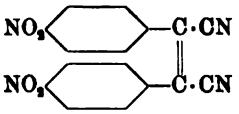
Aus der Best. der Leitfähigkeit ergibt sich die Tatsache, daſs in der alkal. Lsg. eine Umlagerung der α- in die β-S. stattfindet. Wie sich aus dem gleichen Verhalten beider Verbb. beim Schmelzen ergibt, scheint beim Erhitzen ebenfalls Umlagerung bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustande zu erfolgen; ein solcher stellt sich zwischen beiden Isomeren aber auch bei gewöhnlicher Temperatur, sowie beim Belichten ein. Nach diesen Beobachtungen erscheint eine strenge Charakterisierung der SS. als fumaroide und maleïnoide Form ausgeschlossen, zumal keine von beiden ein Anhydrid bildet; denn wenn man alle für die Beurteilung der Konstitution beider Isomeren maſsgebenden Tatsachen zusammenfaſst — sie enthalten Carboxyl, denn sie lösen sich in k., verd. Sodalsg., u. zwar ist durch die Analyse des Ba-Salzes das Vorhandensein eines CO_2H im Komplex $C_8H_7O_2N$ erwiesen; sie sind ferner primäre Basen, denn sie lassen sich acetylieren und benzoylieren, reagieren mit Aldehyden, sind diazotierbar, kurz zeigen alle Rkk., die primären, aromatischen Basen eigen sind —, kommt man zu dem Schlusse, daſs in den SS. *Diaminostilbendicarbonsäuren* vorliegen, in denen die Stellung der NH_2-Gruppen unsicher ist.

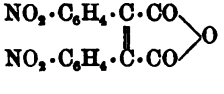
Läſst man Anilin auf *Glyoxylsäure* in essigsaurer Lsg. einwirken, so scheidet sich das *Anilinsalz der Anilglyoxylsäure*, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CO_2H, NH_2 \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln, F. 92—93°, ab. Die freie S. läſst sich wohl in wss. Lsg. erhalten, aber nicht als solche isolieren, denn schon beim Eindunsten färbt sich ihre Lsg., und man erhält eine gelbe Substanz. Die gleiche Erscheinung erfolgt sofort, wenn man das Anilinsalz mit verd. Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Da nach der Elementaranalyse die Verb. dieselbe Zus. besitzt, wie die freie Anilglyoxylsäure, so hat offenbar eine Umlagerung stattgefunden, wobei die Gruppierung $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CO_2H$ in $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\text{II}}{C} \cdot CO_2H$ übergeht, und zwar ergab der Vergleich, daſs die erhaltene Substanz identisch ist mit der α-S., während eine B. der isomeren Verb. nicht beobachtet werden konnte.

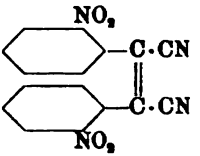
Bei den Verss., die Diaminostilbendicarbonsäuren synthetisch darzustellen, machte Vf. die Beobachtung, daſs die Nitrierung des Dicyanstilbens nicht einheitlich verläuft; das erhaltene Prod. zeigte nach dem Umkristallisieren aus Eg. zweierlei Kristallformen und unscharfen F. Dagegen gelangt man zu Dinitrocyanstilbenen mit bekannter Stellung der Nitrogruppen, wenn man die Nitrobenzylcyanide mit Jod und Na behandelt. Sehr glatt verläuft die Kondensation beim p-Nitrobenzylcyanid und das *p,p-Dinitrodicyanstilben* (I.), mkr. Prismen (aus Aceton), Stäbchen (aus Eg. und Xylol), F. 268—269°, geht durch Reduktion mittels salzsaurem $SnCl_2$ leicht in *p,p-Diaminodicyanstilben*, intensiv rote, metallglänzende Nadeln (aus h. Pyridin + W.), schiefwinklige Tafeln und Nadeln (aus Aceton), F. oberhalb 300°

(wobei Sublimation erfolgt), über. Mehr Schwierigkeiten bereitet die Darst. der Dinitro- und Diaminodicarbonsäuren, da die Verseifung nach den gebräuchlichen Methoden weder beim Nitro-, noch beim Aminocyanid zum Ziele führt. Man muſs das Nitrocyanid mit Eg. und konz. HCl längere Zeit im geschlossenen Rohre auf 185—190° erhitzen, um das *Anhydrid der p,p-Dinitrostilbendicarbonsäure* (II.) zu erhalten. Dieses kristallisiert aus Bzl. in zweierlei Formen, Nadeln u. quadratischen Tafeln, die aber denselben F. 197° besitzen. Keine Schwierigkeit bietet die Reduktion dieser Verb. zur *p,p-Diaminostilbendicarbonsäure*, intensiv rote, leicht in Pyridin, Aceton u. Eg. l. Flocken, da schon Schwefelammonium hierzu ausreicht.

Nicht ganz so leicht verläuft die Darst. der o-Stilbenverbb. Schon die Bereitung des o-Nitrobenzylcyanids nach BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2635) verläuft sehr wenig glatt, und groſse Verluste entstehen weiter bei der Kondensation zum *o,o-Dinitrodicyanstilben* (III.), da hier die NO_2-Gruppen in o-Stellung

I. 

II. 

III. 

sterisch hindernd wirken. Das Dinitrocyanid, Nadeln (aus Toluol oder Eg.), die bei 265° braun gefärbt sind u. bei höherem Erhitzen allmählich erweichen, wurde in derselben Weise verseift, wie die p-Verb., wobei die Rk. nur bis zur B. des Amids fortschreitet, das indessen leicht durch Kochen mit verd. NaOH in die *o,o-Dinitrostilbendicarbonsäure*, F. 237,5° (Schwarzfärbung und Aufschäumen), überzuführen ist. Schwieriger ist die Reduktion der Nitroverb.; das *o,o-Diaminodicyanstilben* läſst sich am besten so erhalten, daſs man die Nitroverb. in viel h. Eg. löst und die berechnete Menge $SnCl_2$ in konz. HCl zugibt, worauf sich nach einigem Kochen die Aminoverb. als Zinndoppelsalz abscheidet, aus welchem das Aminocyanid, F. 265°, isoliert werden kann. Es läſst sich nicht in die Carbonsäure überführen; dagegen läſst sich die o,o-Dinitrostilbendicarbonsäure mittels $SnCl_2$ reduzieren, aber die erhaltene Aminosäure ist noch nicht völlig aschefrei erhalten worden, so daſs auch diese Synthese noch keinen Abschluſs bedeutet. Farbe und Eigenschaften der Verb. zeigen Ähnlichkeit mit den SS. aus Dichloressigsäure und Anilin. Die inzwischen in Angriff genommene Synthese der m-Verbb. muss die Entscheidung. bringen.

Für die Beurteilung der Gründe des so verschiedenen Verhaltens der Dichloressigsäure gegenüber den einfachsten aromatischen Basen reichen unsere gebräuchlichen Vorstellungen über den Bildungsmechanismus organischer Verbb. nicht aus; eine anschauliche Deutung der Vorgänge läſst sich nach Ansicht des Vfs. in diesem Falle nur durch die Theorie der Molekularschwingungen geben, die Vf. in einem Anhange, ebenso wie die Reaktionsschwingung, ausführlich erörtert. Diese Erörterung muſs im Original eingesehen werden. (LIEBIGs Ann. **332**. 247—304. 21/5. [17/2.] Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Hans Bucherer, *Über das ω-Cyandimethylanilin*. Das von WARUNIS und SACHS (S. 518) aus Methylanilin und Formaldehydcyanhydrin bei 100° gewonnene *ω-Cyandimethylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$, stellte Vf. wie folgt dar: Er erwärmte eine wss. Lsg. von 134 *g* oxymethylsulfosaurem Na, $HO \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$ (aus Formaldehyd + $NaHSO_3$) mit 107 *g* Methylanilin, bis die Fl. klar geworden war, und fügte dann 65 *g* KCN hinzu. — Das als Öl abgeschiedene Nitril wurde von k. konz. H_2SO_4 in das Amid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (F. ca. 160°) übergeführt und von

h. kons. HCl zu *Methylphenylglycin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$, verseift (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2825. 23/7. [11/7.] Dresden. Lab. f. Farbenchem. u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

V. Auger, *Einwirkung der Säurechloride auf die einen aromatischen Kern enthaltenden tertiären Basen.* O. HESS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**. 685) hat durch Einw. von Benzoylchlorid auf Dimethyl- und Diäthylanilin bei 190° Methyl- und Äthylbenzoylanilin neben Methyl-, bezw. Äthylchlorid erhalten. Diese Rk. läfst sich, wie Vf. gefunden hat, auch auf die Säurechloride der Fettreihe ausdehnen. Bei 200—250° reagieren die Säurechloride auf die tertiären Basen vom Typus Ar·NR'R'' im Sinne der Gleichung: $Ar \cdot NR'R'' + RCOCl = Ar \cdot NR'COR + R''Cl$, wobei R' das Radikal mit dem kleinsten Molekulargewicht bedeutet. — *Acetylbenzylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(COCH_3) \cdot CH_2C_6H_5$, durch Eintropfenlassen von Acetylchlorid in 200° h. Dibenzylanilin, farblose Tafeln, F. 58°, kaum l. in sd. W., wl. in k. Lg., ll. in den übrigen Lösungsmitteln. — Äthylbenzylanilin liefert unter den gleichen Bedingungen *Acetyläthylanilin*. — *Valerylmethylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, aus Isovalerylchlorid u. Dimethylanilin bei 220°, Kristalle, F. 22°, Kp_{50}. 170°, unl. in W., ll. in den neutralen Lösungsmitteln, identisch mit dem Einwirkungsprod. von Isovalerylchlorid auf ein äquimolekulares Gemisch von Pyridin u. Monomethylanilin. — Versucht man, das letztere Prod. durch Einw. von CH_3J auf Isovaleranilid in Ggw. von Na-Methylat darzustellen, so bleibt das Anilid unverändert, und das CH_3J geht in Methyläther, CH_3OCH_3, über. Das Natriumvaleranilid ist also in alkoh. Lsg. ganz oder nahezu ganz gespalten, was beim Natriumacetanilid nicht der Fall ist. — Ein zweiter Säurerest läfst sich durch überschüssiges Säurechlorid bei 250—280° in die monoacylierte sekundäre Base nicht einführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 299—301. [25/7.*].) DÜSTERBEHN.

Ludwig Paul, *Über eine neue, sogenannte L-Reaktion.* Erhitzt man $5^1/_2$ g gepulvertes, trockenes Anilinsalz mit 2 ccm Glycerin, welches vorher durch Erhitzen auf 230—240° entwässert wurde, im Ölbade auf 210°, so entweicht W., bei 215° findet lebhafte Rk. statt. Unterbricht man das Erhitzen nach 1 Stunde, so können aus der Schmelze 1—$1^1/_2$ g einer neuen *Base AL*, isoliert werden, die in SS. ll. ist, durch Alkali flockig weifs gefällt wird, einen chinolinähnlichen Geruch besitzt, diazotierbar und mit Phenolen kombinierbar ist. Der Vf. hält für möglich, dafs sich die Rk. nach folgendem Schema vollzieht:

$$2C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH = 3H_2O + C_6H_4 \begin{cases} CH_2 - CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ NH - CH_2 \end{cases}.$$

Ähnlich wie salzsaures Anilin wirken die Salze von Benzidin, Dimethylanilin, p-Nitranilin, p-Aminoacetanilid, p-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, Sulfanilsäure. Wenn die Rk. zu weit geführt wird, können aufser der L-Base ein in HCl ebenfalls l., aber nicht diazotierbares und ferner ein in HCl unl., nicht diazotierbares Prod. auftreten. (Chem.-Ztg. **28**. 702—3. 27/7.) PRAGER.

Ludwig Paul, *Über einige neue Farbstoffe.* Der Vf. beschreibt Prodd. von Farbstoffcharakter, welche entstehen, wenn man salzsaures *m-Phenylendiamin* mit Glycerin auf 230—250°, oder *Resorcin* mit $ZnCl_2$ zum Sieden, oder salzsaures m-Phenylendiamin mit fast sd. Resorcin erhitzt.

Zu der im vorstehenden Ref. beschriebenen *L-Reaktion* wird noch erwähnt, dafs das gleiche Prod. wie aus salzsaurem Anilin auch aus salzsaurem Phenylhydrazin beim Erhitzen mit Glycerin entsteht. (Chem.-Ztg. **28**. 703—4. 27/7.) PRAGER.

Walter Noel Hartley, *Das Absorptionsspektrum des p-Nitrosodimethylanilins.* (J. Chem. Soc. London **85**. 1010—18. 31/7. Dublin. Royal College of Science. — C. **1904**. II. 430.) HENLE.

Francis Ernest Francis und **Millicent Taylor**, *Die Additionsprodukte von Benzylidenanilin mit Acetessigester und Methylacetessigester.* Überläfst man ein Gemisch von Benzylidenanilin und Methylacetessigsäureäthylester fünf Wochen lang sich selbst, so resultiert in schlechter Ausbeute *Benzylidenanilinmethylacetessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, weifse Kristalle, F. 123°. Ein Zusatz geringer Piperidin- oder Na-Äthylatmengen zu dem Reaktionsgemisch ist ohne Einfluſs auf den Reaktionsverlauf; auch durch Auflösen des Additionsprod. in piperidinhaltigem Bzl. wird sein F. nicht geändert; die Verb. existiert demnach nur in einer Form. Löst man sie in Bzl. und behandelt mit HCl und PAe., so entsteht ein Chlorhydrat von der Zus. $C_{20}H_{23}O_3N \cdot HCl$; dasselbe bildet weifse Kristalle vom F. 61° und wird an der Luft wie auch durch W. rasch zers. — Den Ausführungen von MORRELL u. BELLARS (J. Chem. Soc. London **83**. 1292; C. **1904**. I. 94), daſs *Benzylidenanilinacetessigsäureäthylester* nur in einer Form existiere, können Vff. keinen Glauben schenken. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 113—14. 14/5. [5/5.*]; J. Chem. Soc. London **85**. 998—1001. 31/7. Bristol. University College.) HENLE.

Franz Kunckell, *Über das 2'-Oxy-5'-acetaminobenzalacetophenon.* Das aus Phenacetin, Acetylbromid u. $AlCl_3$ nach KUNCKELL u. SCHMIDT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 124; C. **1901**. I. 523) leicht darstellbare Oxyacetaminoacetophenon besitzt, wie KUNCKELL u. KESSELER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1260; C. **1903**. I. 1183) nachwiesen, die Konstitution $(OH)^2(CH_3CO \cdot NH)^5C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. — Durch 1-stündig. Erwärmen mit Benzaldehyd, A. und NaOH geht die Verb. in *2'-Oxy-5'-acetamino-ω-benzalacetophenon*, $(HO)(CH_3CO \cdot NH)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, über. Gelbe Nadeln; F. 190°; ll. in Alkohol und Ätzalkalien, schwerer in Ä.; liefert beim Erhitzen mit $(CH_3CO)_2O + CH_3 \cdot COONa$ die *Triacetylverb.* $(CH_3CO \cdot O)[(CH_3CO)_2N]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ (Nadeln; F. 147°) und mit Brom in CS_2, das bei 170° schm. *Dibromid*, $(HO)(CH_3CO \cdot NH)C_6H_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2825 bis 2827. 23/7. [12/7.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Paul Sabatier u. **Alph. Mailhe**, *Synthese verschiedener Alkohole aus der Reihe des Cyklohexans.* Vff. haben mit Hilfe des Cyklohexylmagnesiumchlorids nach der GRIGNARDschen Methode eine Reihe von Alkoholen der allgemeinen Formel $C_6H_{11} \cdot C(OH)RR'$, in der R und R' entweder H oder einen KW-stoffrest bedeuten, dargestellt. — *Cyklohexylcarbinol*, $C_6H_{11}CH_2OH$, aus Trioxymethylen und $C_6H_{11}MgCl$, Fl. von schwachem Kampfergeruch, Kp_{755}. 181° (korr.), D^0_0. 0,944. *Kohlenwasserstoff* $C_6H_{10} : CH_2$, Kp. 105°, D^0_0. 0,828. — *Acetal*, $C_6H_{11}CH(OC_2H_5)_2$, aus Orthoameisensäureester und $C_6H_{11}MgCl$, öllige Fl. von durchdringendem Geruch, Kp_{20}. 109—110°. *Aldehyd*, $C_6H_{11}CHO$, Fl. von erstickendem Geruch, Kp_{755}. 155,5° (korr.). — *Cyklohexylmethylcarbinol*, $C_6H_{11}CHOH \cdot CH_3$, aus Acetaldehyd u. $C_6H_{11}MgCl$, farblose Fl. von ziemlich angenehmem, kampferartigem Geruch, Kp_{755}. 189° (korr.), D^0_0. 0,9456. Äthylen-KW-stoff, Kp. 135°, D^0_0. 0,842. — *Cyklohexylisobutylcarbinol*, $C_6H_{11}CHOH \cdot CH(CH_3)_2$, aus Isoamylaldehyd und $C_6H_{11}MgCl$, Fl. von angenehmem, an Verbena erinnerndem Geruch, Kp_{20}. 123°, D^0_0. 0,916. Äthylen-KW-stoff, Kp_{20}. 95°, D^0_0. 0,845. *Keton*, $C_6H_{11}COCH(CH_3)_2$, Fl. von angenehmem, bananenartigem Geruch, Kp_{20}. 114°: Oxim, Nadeln, F. 77°. — *Cyklohexyldimethylcarbinol*, $C_6H_{11}COH(CH_3)_2$, aus Aceton und $C_6H_{11}MgCl$, Fl. von intensivem Kampfergeruch, Kp_{20}. 96°, D^0_0. 0,938. Äthylen-KW-stoff, Kp. 151° (korr.), D^0_0. 0,864. — *Cyklohexylphenylcarbinol*, $C_6H_{11}CHOHC_6H_5$, aus Benzaldehyd u. $C_6H_{11}MgCl$, Kristalle von aromatischem Geruch, F. 41°, Kp_{20}. 168°.

ll. in A. u. Ä. *Kohlenwasserstoff*, C_6H_{10} : $CH \cdot C_6H_5$, Kp_{20}. 138°, D^0_0. 0,982. *Keton*, $C_6H_{11}COC_6H_5$, Kristalle aus Ä., F. 51°, Kp. wenig verschieden von dem des Carbinols; *Oxim*, Nadeln, F. 157°, wl. in A., sl. in Ä. und Bzl. — *Cyklohexylphenylmethylcarbinol*, $C_6H_{11}COH(CH_3)(C_6H_5)$, aus Acetophenon u. $C_6H_{11}MgCl$, farblose Fl. von angenehmem, an Ginsterblüten erinnerndem Geruch, Kp_{20}. 168°, D^0_0. 1,043. Äthylen-KW-stoff, Kp_{25}. 159°, Kp_{755}. 260°, D^0_0. 0,981. — Bei der Einw. von Benzophenon auf $C_6H_{11}MgCl$ entstand an Stelle des erwarteten Diphenylcyklohexylcarbinols *Benzhydrol*, $C_6H_5CHOHC_6H_5$, F. 67°, unter gleichzeitiger Abspaltung von Cyklohexen.

Dicyklohexylcarbinol, $C_6H_{11}CHOHC_6H_{11}$, aus Ameisensäureester u. $C_6H_{11}MgCl$, rhombische Blättchen aus Ä., F. 63°, Kp_{20}. 166°, Geruch fruchtartig. *Kohlenwasserstoff*, C_6H_{10} : $CH \cdot C_6H_{11}$, Kp_{20}. 133°, D^0_0. 0,919. *Keton*, $C_6H_{11}COC_6H_{11}$, Fl. von durchdringendem Geruch, Kp_{20}. 159°, D^0_0. 0,986. Bei der Einw. dieses Ketons (1/6 Mol.) auf die äquivalente Menge $C_6H_{11}MgCl$ entsteht nicht das erwartete Tricyklohexylcarbinol, sondern es wird lediglich das Dicyklohexylcarbinol unter gleichzeitiger Abspaltung von Cyklohexen regeneriert. Auch bei der Einw. von $COCl_2$ auf $C_6H_{11}MgCl$ bildete sich nur der sekundäre A. $C_6H_{11}CHOHC_6H_{11}$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 343—46. [1/8.*].) DÜSTERBEHN.

O. Wallach, *Über einen neuen Fall optischer Isomerie.* (Nachr. k. Ges. Wiss. Götting. **1904**. 9—12. — C. **1904**. II. 652.) HELLE.

William Augustus Tilden und **Frederick Peacock Leach**, *Limonennitrosocyanide.* (Ref. nach Proceedings Chem. S. s. S. 440.) *Limonen-β-nitrosocyanid* wird erhalten durch Digerieren von Limonen-β-nitrosochlorid mit pulverisiertem KCN in Ggw. von 90%ig. A. bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur; es kristallisiert aus PAe. in farblosen Prismen vom F. 90—91° ohne Zers., ist ll. in A., Ä., wl. in k. PAe. und hat $[\alpha]_D = +165°$ in Bzl. Das Benzoylderivat, $C_{11}H_{15}ON_2(C_7H_5O)$, kristallisiert aus A. in Platten. — Beim Kochen von Limonen-β-nitrosocyanid mit alkoh. Kali entwickelt sich NH_3, und es entsteht eine in Alkalien lösliche Verb. vom F. 130°. (J. Chem. Soc. London **85**. 931—33. 31/7. London SW. South Kensington. Royal College of Science.) HENLE.

Paul Alexander, *Sauerstoffhaltige Kautschukarten.* Nach den Angaben C. O. WEBERs (Gummi-Ztg. **18**. 461) sollen verschiedene Rohkautschuksorten (Pontianak, der mexikanische Guayrulekautschuk und Ugandabälle) stark O-haltige Verbb. enthalten, die nicht nur in ihrer technischen Verwertbarkeit, sondern auch in Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse und ihr chemisches Verhalten eine überraschende Ähnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffkautschuken aufweisen. WEBER hält diese Tatsache für sehr bedeutungsvoll, besonders auch für das Problem der Synthese von Kautschukarten. Vf. hat zwei der angegebenen Prodd. — Pontianak und Guayrulekautschuk — eingehender untersucht und hat dabei die Angaben WEBERs nicht bestätigt gefunden.

Was zunächst Pontianak (Dead Borneo, BECK) anbetrifft, macht Vf. auf mehrere Widersprüche in den Veröffentlichungen WEBERs (Gummi-Ztg. **17**. 397. 952; **18**. 342) aufmerksam, die sich besonders auf die Pontianakharze, d. h. die acetonl. Anteile, beziehen. Nach den Resultaten des Vfs. enthält Pontianak in wasserfreiem Zustande 80% in Aceton l. Anteile. Die Hauptmenge derselben bildet eine in Aceton weniger leicht l. Verb. $C_{25}H_{40}O$ — wahrscheinlich $C_{50}H_{80}O_2 = (C_{10}H_{16})_5O_2$ —, F. 161°. In geringerer Menge ist in denselben, entsprechend den Angaben WEBERs, eine in Aceton sehr leicht l. Verb. enthalten, die nicht analysiert wurde. Die acetonunlöslichen Anteile, die für die Existenz der sauerstoff-

haltigen Kautschukarten allein in Frage kommen, betragen in maximo 15% des wasserfreien Materials. Nach WEBER sollen sie eine Verb. $C_{20}H_{32}O_5$ oder $C_{40}H_{60}O_{10}$ enthalten. Vf. hat über 3 Jahre altes Material durch Auflösen in Chlf. und Ausfällen mit A. gereinigt und analysiert u. erhielt mit der Formel $C_{10}H_{16}$ genügend übereinstimmende Zahlen. Auch das nach WEBER dargestellte Stickstoffdioxydadditionsprodukt zeigte die normale Zus. $C_{10}H_{16}N_2O_4$.

Der Guayrulekautschuk, der aus einer mexikanischen Komposite gewonnen wird, läfst am leichtesten die Vermutung einer anormalen Zus. zu. Die vom Vf. untersuchte Probe enthielt 60,3% Reinkautschuk (mittels der WEBERschen Stickstoffdioxydmethode bestimmt). Bei der Verbrennung der acetonunlöslichen, wie beim Pontianak gereinigten Anteile wurden mit der Formel $C_{10}H_{16}$ gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Im Stickstoffdioxydadditionsprod. dagegen wurde weniger Kohlenstoff und Wasserstoff und mehr Stickstoff gefunden, als dem normalen Additionsprod. $C_{10}H_{16}N_2O_4$ entspricht. Die Existenz stark sauerstoffhaltiger Kautschukarten liefs sich jedenfalls auch im Guayrulekautschuk nicht nachweisen.

Da das anormale Verhalten des Guayrulekautschuks die allgemeine Anwendbarkeit der WEBERschen Stickstoffdioxydmethode in Frage stellt, hält es Vf. für erforderlich, dafs die Einw. von N_2O_4 auf die verschiedensten Rohkautschukarten von neuem untersucht wird. Zur Aufklärung der Widersprüche, die zwischen den Angaben WEBERs und den Resultaten des Vfs. bestehen, erscheint es dem Vf. wünschenswert, dafs WEBER genauere Angaben über die Unterss. macht, aus denen er die Existenz stark O-haltiger Kautschukarten herleitet. (Dresd. Gummi-Ztg. 18. 867—69. 22/7. [29/6.].) ALEXANDER.

George Gerald Henderson und **Thomas Gray**, *Einwirkung von Chromylchlorid auf Stilben, Styrol und Phenanthren.* Läfst man auf eine 10%ige Lsg. von *Stilben* (1 Mol.) in CS_2 eine 10%ige Lsg. von Chromylchlorid (2 Mol.) in CS_2 einwirken, so bildet sich ein festes, braunes Additionsprod., das bei der Zers. mit H_2O Benzil, Benzaldehyd und Benzophenon ergibt. — *Styrol* liefert, in gleicher Weise behandelt, Benzaldehyd und, wie es scheint, etwas Phenylacetaldehyd; *Phenanthren* liefert Phenanthrachinon. (J. Chem. Soc. London **85**. 1041—43. 31/7. The Glasgow and West of Scotland Technical College.) HENLE.

S. F. Acree, *Über einige Synthesen mit Hilfe von Phenylnatrium und Alkylmagnesiumbromiden.* Wie Vf. (Amer. Chem. J. **29**. 588; C. **1903**. II. 195) gezeigt hat, setzen sich Phenyl-, p-Tolyl- und α-Naphtylnatrium leicht mit Ketonen, Säurechloriden, Estern und Alkylhaloiden um unter B. von Carbinolen, Ketonen und Alkylbenzolen; andererseits ist bekannt, dafs auch die GRIGNARDschen Alkylmagnesiumverbb. ähnliche Kondensationen erleiden können. — Da nun mittels Brombenzol und Na in Ä. die gleichen Rkk. wie mit Phenylnatrium und Phenylmagnesiumbromid durchführbar sind, so hält Vf. die *Nefsche Hypothese* (LIEBIGs Ann. **308**. 281; C. **99**. II. 935) für erwiesen, welche annimmt, dafs bei allen Synthesen, bei welchen Brombenzol und Na verwendet werden, als Zwischenprod. C_6H_5Na entsteht. — Bei den im folgenden referierten Verss. handelte es sich um die Auffindung bequemer Darstellungsmethoden für *Trialkyläthanolone*, $R_2C(OH)\cdot CO\cdot R$, *Trialkylglykole*, $R_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot R$, *Pinakone*, $R_2C(OH)\cdot C(OH)R_2$, und *unsymmetrische tertiäre Carbinole*, $R_2C(R')\cdot OH$. — In seiner citierten Arbeit hat Vf. bereits die B. von Phenylbenzoin, $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$, aus C_6H_5Na und Benzil, $C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$, erwähnt; nunmehr zeigt er, dafs auch Phenyl- und α-Naphtylmagnesiumbromid auf das genannte Diketon völlig analog einwirken. — Die bisher nur schwer zugänglichen Trialkylglykole (vgl. GARDEUR, Bull. Acad. roy. Belgique [3] **34**. 67; C. **97**. II. 662) sind leicht aus Benzoin, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$, und

Arylmagnesiumsalzen darstellbar. — Ein neues Verf. zur Gewinnung von Pinakonen wurde in der Umsetzung von 1,2-Diketonen mit Organomagnesiumverbb. gefunden. — Das vom Vf. (l. c. und Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 627; C. **1904**. I. 810) bereits aus C_6H_5Na + Benzophenon, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäure- und Benzoesäureester synthetisierte *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3C \cdot OH$, wurde nunmehr auch aus Benzophenon und $C_6H_5 \cdot MgBr$ in Ä. erhalten. — Zwei neue Bildungsweisen für das schon l. c. analog dem Triphenylderivat bereitete *Diphenyl-α-naphtylcarbinol*, $(C_6H_5)_2(C_{10}H_7)C \cdot OH$, ergaben sich in der Umsetzung von $C_6H_5 \cdot MgBr$ mit Phenyl-α-naphtylketon, bezw. α-$C_{10}H_7 \cdot MgBr$ mit Benzophenon. Büschelförmige, stark elektrische Kristalle aus Lg.; F. 136°; Lsg. in kons. H_2SO_4, Eg. + HCl oder kons. HNO_3 blaugrün, in kons. H_2SO_4 + HNO_3 tief rot; auf Zusatz von W. verschwinden die Färbungen; bei der Reduktion mit Sn + HCl in A. (Vf., Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 617; C. **1904**. I. 810) erhält man bei 150° schm. *Diphenyl-α-naphtylmethan*, $(C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_7$. — Bei der Einw. von α-$C_{10}H_7 \cdot MgBr$ lieferten 5 g Benzaldehyd 1 g reines *Phenyl-α-naphtylcarbinol*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)CH \cdot OH$, vom F. 85—86°; Lsg. in kons. H_2SO_4 tief violett; läfst sich der Bzl.-Lsg. durch Schütteln mit kons. H_2SO_4 entziehen. — Durch 3-stdg. Kochen von Phenyl-α-naphtylketon mit äth. $CH_3 \cdot MgJ$-Lsg., Zerlegen des Prod. mit k. verd. H_2SO_4 und Destillieren des Rückstandes der Ä.-Lsg. wurde *asymmetrisches Phenyl-α-naphtyläthylen*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C : CH_2$, gewonnen. Kristalle aus A.; F. 60°; Kp. 350—355°; Lsg. in konz. H_2SO_4 tief rot. — Liefert mit Brom in Chlf. *1-Phenyl-1-α-naphtyl-2-bromäthylen*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C : CH \cdot Br$; Öl; Kp_{15}. 240—260°.

Um zu prüfen, ob Arylmagnesiumsalze durch Einw. von Na in Natriumaryle überführbar sind, wurde aus 25 g Brombenzol bereitetes C_6H_5MgBr in Xylol 6 Stdn. mit 7,5 g Na-Draht gekocht. Die Umsetzung scheint sich jedoch nur sehr wenig glatt zu vollziehen, denn durch Einleiten von CO_2 liefsen sich nur 1,5 g Benzoesäure (entsprechend ca. 1,2 g *Phenylnatrium*) isolieren; daneben waren 1,2 g *Diphenyl* und 2,5 g *Triphenylcarbinol* entstanden. — Bei der Einw. von C_6H_5Na auf Benzil (Vf., l. c.), ist die Ausbeute an *Phenylbenzoin*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, nicht ganz zufriedenstellend; sie wird aber nahezu quantitativ, wenn man das Diketon in Ä. mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ schüttelt u. die nach sehr energischem Verlauf der Rk. abgeschiedene Mg-Verb. mit k. verd. H_2SO_4 zerlegt. — Die Angabe von Biltz (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 650; C. **99**. I. 838), dafs bei kurzem Kochen von Phenylbenzoin mit $SnCl_2$ + HCl *Triphenylvinylalkohol*, $(C_6H_5)_2C : C(OH) \cdot C_6H_5$, entsteht, kann Vf. nicht bestätigen. — Beim Erhitzen mit 25%ig. methylalkoh. KOH zerfiel die Verb. $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ in *Benshydrol*, $(C_6H_5)_2CH \cdot OH$, und *K-Benzoat*, $KO \cdot OC \cdot C_6H_5$. — Die Umsetzung von Phenylbenzoin mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ lieferte nur 25% der erwarteten Menge *Benspinakon*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot (HO)C(C_6H_5)_2$, während die gleiche Substanz aus Benzilsäuremethylester (vgl. das nachstehende Ref.) oder Benzil + $C_6H_5 \cdot MgBr$ äufserst leicht und glatt erhältlich war. Das letzterwähnte Verf. dürfte zur Zeit der geeignetste Weg zur Darst. von Benzpinakon (F. 187°) sein. — *α-Naphtylbenzoin*, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus Benzil und äth. α-$C_{10}H_7 \cdot MgBr$-Lsg.; Kristalle aus A.; F. 132—133°; wird von alkoh. KOH in K-Benzoat und *Phenyl-α-naphtylcarbinol* gespalten; letzteres entsteht, wie das Auftreten der charakteristischen violetten Färbung beweist, auch bei der Einw. h. H_2SO_4. — Das schon bekannte (Thörner, Zincke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 1476) *symmetrische Diphenyldi-p-tolylpinakon*, $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot C(OH) \cdot (HO)C(C_6H_4 \cdot CH_3)(C_6H_5)$, ist aus Benzil und p-Tolylmagnesiumbromid leicht erhältlich; F. 163—164°; färbt sich mit konz. H_2SO_4 schmutzig violett. — Zum *Triphenylglykol*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, das Gardeur (l. c.) durch Reduktion von Phenylbenzoin darstellte, kann man ferner durch Umsetzung von Benzoin oder Mandelsäuremethylester mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ gelangen. Kristalle aus A., F. 167°; mäfsig l. in Ä. und A., leichter in Chlf.; fast unl. in W.;

färbt konz. H_2SO_4 schwach rot. — *Diphenyl-p-tolylglykol*, $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, aus Benzoin und $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot MgBr$; F. 168°; sll. in h. A., schwerer in Ä., kaum l. in W. — *Diphenyl-α-naphtylglykol*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, aus Benzoin und α-$C_{10}H_7 \cdot MgBr$; F. 198°; zl. in A., Ä., unl. in W. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2753—64. 23/7. [14/3.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

S. F. Acree, *Über die Esterifizierung der Benzilsäure und der Mandelsäure.* Für gewisse, im voranstehenden Ref. erwähnte, synthetische Zwecke bedurfte Vf. größerer Mengen von Benzilsäure- und Mandelsäureestern. Nachdem KLINGER u. STANDKE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 1211) die Angabe von JENA (LIEBIGS Ann. **155**. 82) u. BICKEL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 1537) bestritten hatten, daß Benzilsäure mittels alkoh. HCl verestert werden könne, hat man die betreffenden Oxysäureester meist durch Einw. von Alkyljodiden auf die Ag- oder K-Salze der SS. bereitet. Weit bequemer und billiger ist es jedoch, wie Vf. feststellte, sich der E. FISCHERschen Esterifizierungsmethode zu bedienen. Die Benzilsäure wird zwar von verd. H_2SO_4 zers., ist aber durch Kochen mit AA. + kleinen Mengen konz. H_2SO_4 oder durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. leicht zu verestern, u. ganz analog verhält sich auch die Mandelsäure. — Die Oxysäureester destillieren unter vermindertem Druck unzers., besitzen in der Wärme einen angenehmen Geruch u. regenerieren mit sd. alkoh. KOH die ursprünglichen SS. Die Benzilsäureester färben sich — wie auch die freie S. — mit konz. H_2SO_4 rot. — Als 5 g *Benzilsäure* in 100 ccm absol. Methylalkohol mit 5 ccm konz. H_2SO_4 3 Stdn. gekocht wurden, betrug die Ausbeute an *Methylester*, $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot COOCH_3$ (F. 73°), 5,2 g, statt berechn. 5,3 g. — Der *Äthylester*, $C_{16}H_{16}O_3$, wurde mittels A. + HCl-Gas nach 9-stdg. Kochen zu 89% der Theorie erhalten; Kp_{21}. 201°. — *n-Propylester*, $C_{17}H_{18}O_3$. Kp_{35}. ca. 220°. — *Isoamylester*, $C_{19}H_{22}O_3$. Kp_{26}. 230—232°. — Durch 6-stdg. Kochen von 20 g *Mandelsäure* mit 150 ccm absol. Methylalkohol + 7 ccm konz. H_2SO_4 wurden 15 g reiner *Methylester*, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOCH_3$, gewonnen; F. 58°; Kp_{20}. 144°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2764—68. 23/7. [12/4.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

A. Fontana u. **F. M. Perkin**, *Elektrolytische Oxydation des Anthracens.* Die elektrolytische Darst. von *Anthrachinon* bereitet wegen der geringen Löslichkeit des Anthracens in den gewöhnlichen Lösungsmitteln einige Schwierigkeiten. Als geeignetstes Lösungsmittel wurde eine Mischung von Aceton und verd. H_2SO_4 gefunden. 100 g Aceton l. bei 21° 1,053 g, bei 36° 1,664 g Anthracen; für Anthrachinon beträgt die Löslichkeit bei 20° 0,536, bei 36° 0,812 g. Die geeignetste Mischung ist folgende: 10 g Anthracen in 550 ccm Aceton + 100 ccm 40%ig. H_2SO_4, bei Erwärmung klare Lsg., doch kann auch ein Teil ungel. sein, da bei fortschreitender Ausscheidung von Anthrachinon immer neues Anthracen in Lsg. geht. Als Elektrolysierzelle diente ein Glastrog mit zwei in porösen Zellen befindlichen Kathoden, zwischen denen die Anode rotierte; die Elektroden bestanden aus Pt. Die Stromdichte betrug 1—3 Amp./qdm. die Temperatur ca. 40°. Nachdem der Strom etwas über die berechnete Zeit hindurchgegangen ist, läßt man die Mischung über Nacht stehen, worauf das ausgeschiedene Anthrachinon filtriert und gereinigt wird. Bei Verwendung eines Bleigefäßes als Anodenabteilung hat das Prod. immer dunklere Farbe. Die Oxydation findet auch in alkal. Lsg. statt, jedoch mit geringer Ausbeute; in saurer Lösung wurde eine Oxydation bis 55% erhalten.

Zu höheren Ausbeuten, bis 80%, gelangte man mit Hilfe von O-Überträgern, ohne besondere Lösungsmittel, mit einer feinen Suspension von Anthracen, die in verschiedener Weise hergestellt werden kann. Vff. beschreiben ihre Vers. mit

Cr-Verbb. (Chromat oder Chromalaun), Mn in saurer oder alkal. Lsg. ($MnSO_4$ oder Permanganat) u. Cersulfat. Mit Mangansalz in saurer Lsg. wurden hellgelbe Kristalle (statt sonst meist dunkelgelbe) erhalten. — In weiteren Verss. wurde festgestellt, dafs man auch ohne Anwendung eines Diaphragmas, mit relativ kleiner Kathode und grofser Anodenfläche (Bleigefäfs) praktisch die gleichen Resultate erhält wie mit Diaphragma, nur mufs die Dauer der Elektrolyse etwas verlängert werden. — Zum Schlufs gehen die Vff. näher ein auf die einschlägigen Patente und Veröff. der Höchster Farbwerke, ferner von DARMSTÄDTER, LE BLANC und MOEST. (Elektrochem. Ztschr. **11**. 99—105. August.) MITTASCH.

F. Zernik, *Über Exodin*. Die Unters. des von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. SCHERING in Berlin unter dem Namen *Exodin* in den Handel gebrachten Abführmittels, welches nach den Angaben des DRP. Nr. 151724 (C. **1904**. I. 1586) Diacetylrufigallussäuretetramethyläther vom F. 180—190° sein soll, hatte folgendes Ergebnis. Exodin ist nicht der Diacetylrufigallussäuretetramethyläther, sondern ein Gemisch von Rufigallussäurehexamethyläther, Acetylrufigallussäurepentamethyläther und Diacetylrufigallussäuretetramethyläther. Die ekkoprotische Wirkung des Exodins ist dem Rufigallussäurehexamethyläther zuzuschreiben, während die beiden anderen Verbb., nach den angestellten Verss. zu schliefsen, wirkungslos sind. Die Unters. wurde in der Weise geführt, dafs die Exodintabletten durch Chlf. erschöpft, die Lsg. vom Quellpulver abfiltriert und eingedunstet, der Rückstand aus Bzl. umkristallisiert u. das so gewonnene Prod. durch 5%ig. alkoh. Kalilauge k. verseift wurde. Hierbei hinterblieb *Rufigallussäurehexamethyläther*, $C_{20}H_{20}O_8$, hellgelbe Nadeln aus Essigäther, F. 245°, beständig gegen wss. und k. alkoh. Kalilauge, wird durch konz. H_2SO_4 mit purpurvioletter Farbe gel., gibt die BORNTRÄGERsche Aloinrk. nicht. Aus der Mutterlauge des Rufigallussäurehexamethyläthers liefs sich *Rufigallussäuretetramethyläther*, $C_{18}H_{16}O_8$, gelbe, prismatische Blättchen aus Essigäther oder Chlf. + A., F. 235—237°, l. in viel wss. Kalilauge mit blutroter, in konz. H_2SO_4 mit purpurvioletter Farbe, und *Rufigallussäurepentamethyläther*, $C_{19}H_{18}O_8$, gelbe Nadeln aus Essigäther oder sd. A., F. 192—194°, l. in konz. H_2SO_4 mit purpurroter Farbe, färbt sich mit wss. Kalilauge dunkelrot, ohne sich wesentlich zu lösen, isolieren. Der nach den Angaben von KLOBUKOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**. 880) dargestellte Rufigallussäuretetramethyläther vom F. ca. 220° erwies sich als identisch mit dem oben beschriebenen Prod. *Diacetylrufigallussäuremethyläther*, $C_{22}H_{20}O_{10}$, gelbe Blättchen aus Essigäther, F. 262° unter Zers., swl. in A. und Ä., leichter in Bzl., Essigäther und Eg., all. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 mit purpurvioletter Farbe, beständig gegen k. wss. Kalilauge. *Acetylrufigallussäurepentamethyläther*, $C_{21}H_{20}O_9$, gelbe Blättchen, die bei 179—180° zu schm. beginnen, jedoch erst bei ca. 209° völlig geschmolzen sind, in Essigäther etwas leichter l., als die vorhergehende Verb., dieser im übrigen gleichend. Die Rufigallussäuretetra- und -pentamethyläther und ihre Acetylderivate geben die BORNTRÄGERsche Aloinrk. (Apoth.-Ztg. **19**. 598—600. 6/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

M. Uhlik, *Heteromorphismus des Pferdeblutbämoglobins*. Das Hämoglobin des Pferdeblutes kristallisiert aufser in den bekannten rhombischen Prismen auch in hexagonalen, holoedrischen Kristallen, und zwar in sechsseitigen Tafeln. Während aus frischem Pferdeblut auf Zusatz von A., Ä., A. + Ä. oder Methylalkohol stets nur die ersteren Kristallformen erhalten werden, erscheinen an deren Stelle unter gleichen Bedingungen die Hexagone, sobald das Blut durch Fäulnis schon längere Zeit jede Spur von Oxyhämoglobin verloren hat; für die Entstehung der Hexagone ist ferner eine Temperatur von weniger als 9° erforderlich. Die Umwandlung der

hexagonalen in rhombische Kristalle erfolgt stets, wenn die Lsg. derselben auf einer Glasplatte ausgebreitet rascher Verdunstung ausgesetzt wird. Zur Konservierung der Hämoglobinkristalle werden dieselben der Reihe nach schnell mit 25%igem, 50%igem, 75%igem u. absol. A. sedimentiert, auf einem Objektträger getrocknet u. in Harz gebettet. (PFLÜGERs Arch. **104**. 64—88. 3/8. Innsbruck. Physiol. Inst. der Univ.) KRÜGER.

F. Angelico u. **G. Velardi**, *Über das Nitroindol.* (Kurzes Ref. nach Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 241; C. **1904**. I. 1215.) *β-Nitroindol*, $C_8H_6O_2N_2$. B. Beim eintägigen Stehen von 2,85 g Indol, gel. in absol. Ä., 2 g Äthylnitrat, 0,6 g Natriumdraht und einigen Tropfen A. Aus Bzl. gelbe, glänzende Nädelchen. F. 210°. *Äthyläther des Nitroindols*, $C_8H_5O_2N_2C_2H_5$. B. Zur alkoh. Lsg. von Na (1 Atom) fügt man 1 Mol. Nitroindol und 1 Mol. C_2H_5J am Rückflußkühler. Aus PAe. dünne Nadeln, F. 102°. *β-Nitromethylindol*, $C_9H_8O_2N_2$. B. Zweckmäßig beim mehrtägigen Stehen von 10 g Methylketol in äth. Lsg. unter Kühlung mit 1,75 g Natriumdraht, 7 g Äthylnitrat u. einigen Tropfen A. Aus sd. A. glänzende, gelbe Schuppen, F. 248° unter Zers. *Äthylester*, $C_9H_7O_2N_2C_2H_5$. B. beim mehrstündigen Erhitzen von 1,3 g metallischem Na mit 9 g Nitromethylindol u. 9 g C_2H_5J. Aus A. rotbraune Nadeln, F. 125°. *Bromderivate* a) von *Nitromethylindol*, $C_9H_6Br_2O_2N_2$. B. Zur Eg.-Lsg. des Nitromethylindols fügt man allmählich bis zur starken Braunfärbung Brom. Aus Xylol rötliche Kriställchen, F. 290° unter Zers., und b) vom *Ester* $C_{11}H_{10}O_2N_2Br_2$, aus A. rötliche Blättchen, F. 203°. — *Dinitromethylindol*, $C_9H_7O_4N_3$. B. bei kurzem Erhitzen von 1 g Nitromethylindol in 10 g Eg. mit etwa 1 ccm HNO_3, D. 1,4. Aus A. dünne gelbe Nadeln, gegen 260° sich zers. *Nitroindolcarbonsäure*, $C_9H_6O_4N_2$. B. Auf allmählichen Zusatz einer k. gesättigten $KMnO_4$-Lsg. zu einer wss. alkal. Lsg. von 5 g Nitromethylindol. Aus W. oder Xylol gelbe Blättchen, F. 230° unter Zers. (Gaz. chim. ital. **34**. II. 57—66. 25/7. 1904. [Juni 1903.] Palermo. Chem. pharmaz. Lab.) ROTH-Breslau.

Ch. Moureu u. **M. Brachin**, *β-Oxyalkyl- und β-Oxyphenyläthylenketone. Einwirkung von Hydroxylamin und Hydrazin.* (Forts. von S. 649.) Die β-Oxyalkyl- und β-Oxyphenyläthylenketone, $R \cdot C(OR'') : CH \cdot CO \cdot R'$, liefern bei der Einw. von Hydroxylamin (Chlorhydrat + Na-Acetat oder -Carbonat) und Hydrazin (Sulfat + Natriumcarbonat) in verd.-alkoh. Lsg. anstatt der zu erwartenden Oxime u. Hydrazone die cyklischen *Isoxazole* u. *Pyrasole*. Diese Verbb. sind identisch mit denjenigen, welche durch Einw. von Hydroxylamin und Hydrazin auf die Acetylenketone, $R \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot R'$, entstehen. Die B. der Isoxazole und Pyrasole ist derart zu erklären, daß zunächst ein Oxim, bezw. Hydrazon gebildet wird, welches sodann 1 Mol. A. oder Phenol unter Ringschließung verliert:

$$C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot C_2H_7 \longrightarrow C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot C(:NOH) \cdot C_2H_7 \longrightarrow$$

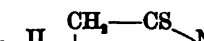
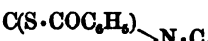
$$C_6H_5 \cdot \overbrace{C : CH \cdot C(C_2H_7) : N \cdot O},$$

$$C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot C(:N \cdot NH_2) \cdot C_2H_7 \longrightarrow C_6H_5 \cdot \overbrace{C : CH \cdot C(C_2H_7) : N \cdot NH}.$$

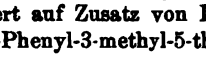
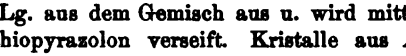
3-Äthyl-5-phenylpyrasol, farblose Prismen aus PAe., F. 82°, Kp_{17}. 205—207° (korr.); Pikrat, prismatische Nadeln, F. 146° (Block). — *3-Propyl-5-phenylpyrasol*, F. 68°, Kp_{20}. 212—215°; Pikrat, rhomboidale Tafeln, F. 105° (Block). (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 294—97. [25/7.*].) DÜSTERBEHN.

A. Michaelis u. **R. Pander**, *Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrasolon.* Das dem „Thiopyrin" (MICHAELIS, LIEBIGs Ann. **331**. 199; C. **1904**. I. 1218) zu Grunde liegende *1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrasolon* (I. oder II.) läßt sich wie folgt erhalten:

Beim Destillieren des *Thiopyrinchlorbenzylats* (III.) im Vakuum geht unter Entw.

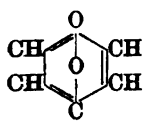
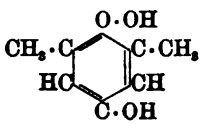
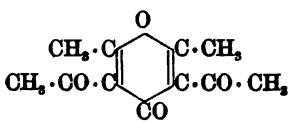
I.  II. III. 

von CH_3Cl und Abspaltung von $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ ein Öl (Kp_{16}. 170—260°) über, das aus *ps-Thiopyrin* (IV.) u. der *S-Benzoylverb.* von I. besteht. Letztere (Nadeln aus Lg.; F. 93°) kristallisiert auf Zusatz von Lg. aus dem Gemisch aus u. wird mittels HCl bei 120° zum 1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolon verseift. Kristalle aus A.; F. 109°; Kp. unter partieller Zers. 294°; ll. in A., wss. Alkali u. SS.; swl. in W.; reagiert fast immer als Merkaptan (I.); liefert mit CH_3J in Methylalkohol *Thiopyrinjodmethylat* (F. 192°), in alkal. Lsg. dagegen *ps-Thiopyrin*. — Mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Fl. entsteht *1-Phenyl-3-methyl-4-benzolazo-5-thiopyrazolon* (V., dunkelrote Nadeln aus A.), das auch durch Einw. von NaSH auf 1-Phenyl-3-

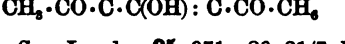
IV.  V. 

methyl-5-chlorpyrazol-4-azobenzol erhältlich ist. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2774 bis 2775. 23/7. [2/7.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

John Norman Collie, *Die Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des Diacetylacetons und die Konstitution von Pyronverbindungen.* (Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 453.) Das Na-Salz des *Diacetylacetons* kann außer durch Vermischen von Diacetylaceton mit Na-Äthylat in alkoh. Lsg. auch durch Zufügen von Na-Äthylat zu einer Lsg. von Dimethylpyron in ca. 95%ig. A. bereitet werden; in letzterem Fall erhält man ein Hydrat von der Zus. $Na_2C_7H_8O_3 + H_2O$. — *Diacetyldimethylpyron* sd. unter Zers. oberhalb 300° und ist wl. in k. W., leichter l. in A. und h. W.; es sublimiert bei 100°, verwandelt sich beim Kochen mit Barytwasser in das gelbe, unl. Ba-Salz des Dimethylpyrons und nimmt, wenn es dem Sonnenlicht oder dem Licht des elektrischen Bogens zwischen Fe-Polen ausgesetzt wird, eine citronengelbe Farbe an, die beim Schm. oder Auflösen der Substanz in einem Lösungsmittel wieder verschwindet. — Dem *Pyron* schreibt Vf. Formel I., dem Diacetylaceton Formel II. zu; dem Diacetyldimethylpyron (F. 124°) Formel III.,

I.  II.  III. 

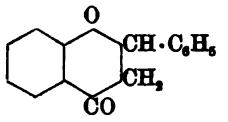
dem *Diacetylorcin* (F. 95°) Formel IV. und der *Verbindung* vom F. 75° Formel V.

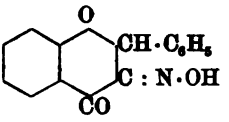
IV.  V.

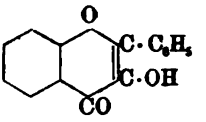
(J. Chem. Soc. London **85**. 971—80. 31/7. London. Gower Street. University College.) HENLE.

St. v. Kostanecki und **W. Szabrański**, *Synthese des Flavonols.* Das von den Vff. vor kurzem (S. 540) synthetisch dargestellte *Flavanon* (I.) läßt sich durch Zufügen von Amylnitrit + konz. HCl zu seiner sd. alkoh. Lsg. in das *Isonitrosoderivat* (II.) überführen; kristallinisches Pulver aus ziemlich viel Bzl.; F. 158—159° unter Zers.; in verd. NaOH mit schwach gelblicher Farbe l.; färbt die SCHEURERschen Beizen schwächer an, als diejenigen Isonitrosoflavanone, welche einen Hydrochinonkern enthalten, dagegen stärker als die Isonitrosoflavanone mit einem Resorcin-,

Phloroglucin- oder Pyrogallolkern; die Nuance ist auf Co-Beizen orange, auf Ur-, Zn-, Cd-, Pb-, Bi-, Zr- und Th-Beizen gelb. — Durch Kochen mit Eg. + 10%ig. H_2SO_4 konnte die Isonitrosoverb. in das als Muttersubstanz zahlreicher gelber Pflanzenfarbstoffe wichtige, bisher noch unbekannte (v. KOSTANECKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 1679; C. **1902**. I. 1366) *Flavonol* (III.) übergeführt werden.

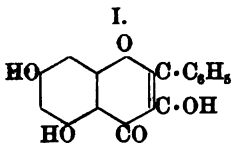
I. 

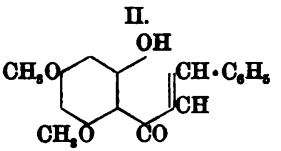
II. 

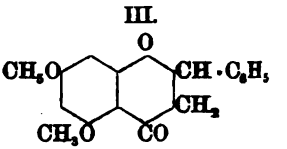
III. 

Hellgelbe Nadeln aus A.; F. 169—170°; fast unl. in k. NaOH; aus der gelben Lsg. in h. NaOH kristallisiert beim Erkalten das Na-Salz in gelben Nädelchen aus; färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle hellgelb; konz. H_2SO_4 färbt die Kriställchen nur sehr schwach gelb, bezw. erzeugt eine farblose, intensiv violett fluoreszierende Lsg. — Acetylverb., $C_{15}H_9O_2(O{\cdot}COCH_3)$. Glänzende, zollange Nadeln aus verd. Alkohol; F. 110—111°. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2819—20. 23/7. [11/7.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

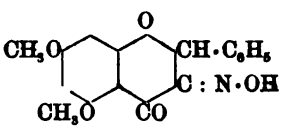
St. v. Kostanecki, V. Lampe und **J. Tambor**, *Synthese des Galangins*. Für das 1881 von JAHN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**. 2305. 2807; Arch. der Pharm. **1882**. 161) aus der Galangawurzel isolierte Galangin stellten HERSTEIN u. v. KOSTANECKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 318; C. **99**. I. 745; vgl. v. KOSTANECKI, TAMBOR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2302) die Formel I. eines 1,3-Dioxyflavonols auf, welche jetzt durch die Synthese bestätigt wurde. — Das *2'-Oxy-4',6'-dimethoxychalkon* (II.) von v. KOSTANECKI u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2260; C. **99**. II. 714) geht durch 24-stünd. Kochen mit A. + verd. HCl in *1,3-Dimethoxyflavanon* (III.)

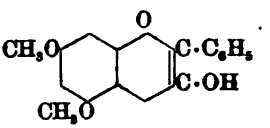
I. 

II. 

III. 

über, das man von noch unverändertem Chalkon durch wiederholtes Extrahieren mit k. CS_2 befreit. Prismatische Nadeln aus A.; F. 146—147°; Lsg. in alkoh. NaOH gelb, in konz. H_2SO_4 gelblich. — Die sd. alkoh. Lsg. liefert mit Amylnitrit + konz. H_2SO_4 das *Isonitrosoderivat* IV.; blafsgelbe, dicke Nadeln aus Bzl.; F. 175 bis 177° unter Zers.; Lsg. in verd. NaOH hellgelb; färbt Co-Beize orangegelb. — Durch Verseifen mit Eg. + 10%ig. H_2SO_4 geht Verb. IV. in *1,3-Dimethoxyflavonol* (V.) über; blafsgelbe Prismen aus A.; F. 177—178°; färbt Tonerdebeizen blafsgelb;

IV. 

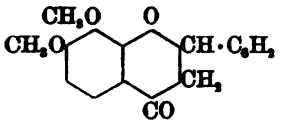
V. 

unl. in verd. NaOH, beim Erwärmen entsteht ein intensiv gelbes, wl. Na-Salz; die grünlichgelbe Lösung in konz. H_2SO_4 fluoresziert grünlich. — Acetylverbindung, $C_{15}H_7O_2(OCH_3)_2(O{\cdot}COCH_3)$. Nadeln aus verd. A.; F. 192—193°. — Durch mehrstündiges Kochen des 1,3-Dimethoxyflavonols mit konz. HJ u. Eintragen des Prod. in $NaHSO_3$-Lsg. gewinnt man das *1,3-Dioxyflavonol* (*Galangin*; I.) als orangefarbenes Nd. Das aus verd. A. umgel. Prod. enthält noch geringe Mengen eines roten Farbstoffs, der sich aus der Ä.-Lsg. allmählich in Flocken absetzt. Der Abdampfrück-

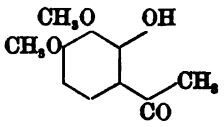
stand der Ä.-Lsg. wird acetyliert und die Triacetylverb., $C_{21}H_{16}O_8$ (Nadeln; F. 140 bis 142°; ll. in w. A.), mit HJ verseift; das Galangin kristallisiert dann aus verd. A. in gelblichweißen Nadeln der Zus. $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$; F. 217—218°; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresziert nach einiger Zeit bläulich; färbt Tonerdebeizen schön, aber nicht allzu kräftig, gelb an. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2803—6. 23/7. [6/7.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

F. Dobrzyński und **St. v. Kostanecki**, *Über ein Isomeres des Galangins.* Das *3,4-Dimethoxyflavanon* (I.) haben WOKER, v. KOSTANECKI u. TAMBOR (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4243; C. **1904**. I. 381) durch Paarung des *Gallacetophenondimethyläthers* (II.) mit Benzaldehyd in nur geringer Menge erhalten; besser ist es, aus den genannten Komponenten zunächst das *2'-Oxy-3',4'-dimethoxychalkon* (III.) herzu-

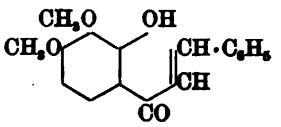
I.



II.

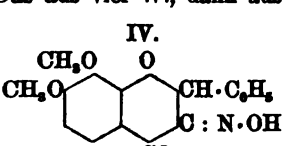


III.

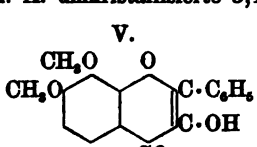


stellen und dieses dann 24 Stdn. mit A. und verd. H_2SO_4 zu kochen. W. fällt nach dieser Zeit ein Gemisch des Flavanons mit unverändertem Chalkon, das durch Umkristallisieren aus CS_2, in welchem Verb. I. viel schwerer l. ist, getrennt werden kann. Ausbeute 65% des angewandten Chalkons. — *Isonitroso-3,4-dimethoxyflavanon* (IV.) erhält man durch Zufügen von Amylnitrit + rauchender HCl zur 70° w. Lsg. von I., Fällen mit W., Extrahieren mit verd. NaOH und Ansäuern des Filtrats vom ungel. gebliebenen Flavanon mit verd. Essigsäure. Nadeln aus Bzl.; F. 166° unter Zers.; Lsg. in verd. NaOH gelb; färbt die SCHEURERschen Beizen schwächer (z. B. Co-Beizen bräunlichgelb) an, als diejenigen Isonitrosoflavanone, welche einen Hydrochinonkern enthalten. — Beim Kochen der essigsauren Lsg. mit 10%ig. H_2SO_4 entsteht glatt *3,4-Dimethoxyflavonol* (V.); blaßgelbe Nadeln aus ziemlich viel A.; F. 203°; Lsg. in konz. H_2SO_4 grünlichgelb; färbt Tonerdebeizen blaßgelb. — Acetylverb., $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_2(O \cdot COCH_3)$. Täfelchen aus A.; F. 185°. Durch längeres Kochen mit HJ läßt sich der Äther V. vollständig entmethylieren. Das aus viel W., dann aus verd. A. umkristallisierte *3,4-Dioxyflavonol* (VI.) bildet

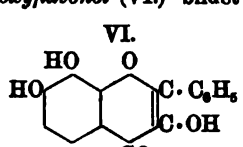
IV.



V.



VI.



blaßgelbe, bei 249° schm. Nadeln; in Alkalien mit rotgelber Farbe ll.; färbt Tonerdebeizen kräftig orangegelb; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. — Die Triacetylverb., $C_{15}H_7O(O \cdot COCH_3)_3$, Nadeln vom F. 210°, ist in A. schwerer l., als das isomere Triacetylgalangin (vgl. das voranstehende Ref.). (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2806—9. 23/7. [6/7.] Bern. Univ.-Lab.) STELZNER.

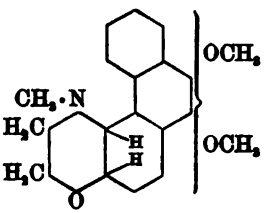
L. J. Simon und **A. Conduché**, *Einwirkung des Oxalessigesters auf die aromatischen Aldehyde in Gegenwart von β-Naphtylamin.* Entgegen den Angaben von SCHIFF und BERTINI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 601; C. **97**. I. 910) entsteht bei der Einw. von Oxalessigester auf Benzaldehyd in Ggw. von β-Naphtylamin kein Ketopyrrolidonderivat, sondern als Hauptprod. eine *Molekularverbindung* von der Formel $C_{25}H_{25}O_5N = COOC_2H_5 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, weiße

Nadeln, F. 162°. Diese Verb. geht unter dem Einfluſs von Kondensationsmitteln, besonders durch Auflösen in konz. H_2SO_4, in den um 1 Mol. W. ärmeren *Körper* $C_{25}H_{23}O_4N$, gelbe oder orangerote, quadratische Tafeln, F. 146—147°, über. Unterwirft man den letzteren Körper in essigsaurer Lsg. der Oxydation durch CrO_3, so erhält man die um 2 H-Atome ärmere *Verbindung* $C_{25}H_{21}O_4N$, weiſse Nadeln, F. 128°, die zwar nicht mehr die sauren Eigenschaften des Oxalessigesters, aber noch dessen beide Carboxäthylgruppen enthält und bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge eine in W. und sd. A. swl. *Phenylnaphtochinolindicarbonsäure* (?) vom F. 215—220° liefert. Der oben erwähnte gefärbte Körper geht seinerseits bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in eine basische Substanz vom F. 189° über, die wahrscheinlich mit einem *Phenylnaphtochinolin* von Döbner identisch ist.

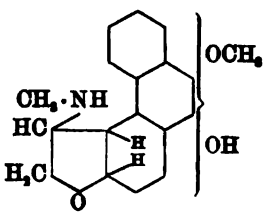
Anisaldehyd und m-Nitrobenzaldehyd liefern völlig analoge Additionsprodd.; mit Piperonal erhält man dagegen ein Ketopyrrolidonderivat. Die Phenolaldehyde, wie Salicylaldehyd und Vanillin, gaben bisher negative Resultate. Das β-Naphtylamin läſst sich nicht durch das α-Isomere ersetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 297—99. [25/7.*].) Düsterbehn.

R. Pschorr und **C. Massaciu**, *Über die Konstitution des Thebenins.* Von Pschorr, Jäckel und Fecht (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 4379; C. **1903**. I. 337) ist der Apomorphindimethyläther zu einer Dimethoxyphenanthrencarbonsäure abgebaut und hierdurch der Nachweis erbracht worden, daſs das Apomorphin nicht einen Oxazin-, sondern einen O-freien N-haltigen (Pyridin-?) Ring enthält. — In analoger Weise haben die Vff. nunmehr durch Umwandlung des Thebenins in eine Trimethoxyphenanthrencarbonsäure zeigen können, daſs auch im Thebenin, welches durch kurzes Aufkochen einer schwach salzsauren Lsg. von Thebain (Hesse, Liebigs Ann. **153**. 47) oder Codeïnon (Knorr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3047; C. **1903**. II. 953) gewonnen wird, kein „Brückensauerstoffatom" vorhanden ist. — Freund (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1357; **32**. 168; C. **97**. II. 317; **99**. I. 685) hat nachgewiesen, daſs die B. von Thebenin aus Thebain auf die Verseifung einer Methoxylgruppe zurückzuführen ist, wobei gleichzeitig die ursprüngliche tertiäre Base in ein sekundäres Amin übergeht. In der Annahme, daſs das ätherartig gebundene, indifferente O-Atom einem Oxazinring angehört, gab er dementsprechend dem *Thebain* und *Thebenin* die Formeln I. und II.; das beim Kochen mit Acetanhydrid unter Aufspaltung des Furanringes entstehende *Triacetylthebenin* muſste dann Formel III. und das sich bei erschöpfender Alkylierung bildende *Thebenol*

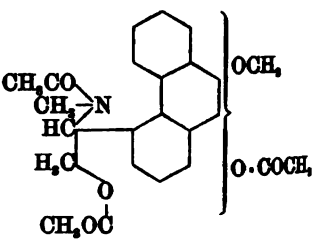
I.



II.



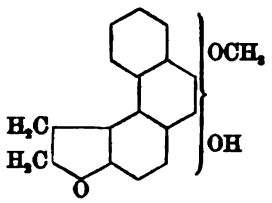
III.



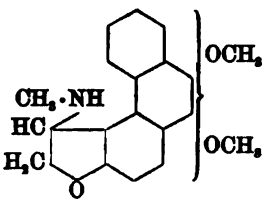
Formel IV. besitzen, während den zugehörigen Methyläthern, dem *Methebenin* und *Methebenol*, die Formeln V. und VI. zu geben wären. — Die Vermutung der Vff., daſs, ähnlich wie im Apomorphin, auch im Thebenin (und vielleicht auch im Methebenin) keines der O-Atome ringförmig gebunden sei, wurde bald durch die Beobachtung gestützt, daſs das Methebenin in Alkalien l. ist. Die abweichende Angabe Freunds erklärt sich dadurch, daſs der Phenolcharakter des Methebenins nur

schwach ausgeprägt ist, und daſs sich beim Arbeiten mit kons. Lagg. sofort das in Alkali wl. Na-Salz der Verb. V. abscheidet; auch geht das anfangs amorphe u. in

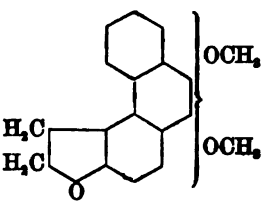
IV.



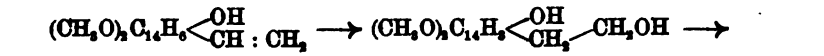
V.

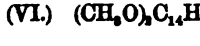
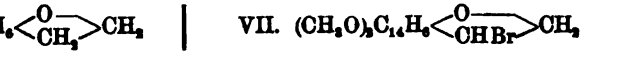


VI.



Lauge II. Methebenin rasch in eine kristallinische, in Alkalien bedeutend schwerer lösliche Modifikation über. Diese Umwandlung beruht jedoch nicht auf einer Veränderung des Molekülś (etwa der Aufsprengung eines O-haltigen Ringes), denn aus der alkalischen Lsg. ist das Methebenin durch CO_2 leicht zurückzuerhalten. In Übereinstimmung hiermit steht, daſs die Alkalisalze in wss. Lsg. oder Suspension mit Acetanhydrid in der Kälte die gleiche Diacetylverb. des Methebenins liefern, wie sie FREUND durch Erhitzen gewonnen hat. — Das Methebenin enthält demnach zwei Methoxyle und ein Hydroxyl, aber keinen Furankern. Dieses Hydroxyl ist durch Methylieren mit CH_3J oder Diazomethan nicht direkt nachweisbar; der störende Einfluſs der NH-Gruppe läſst sich jedoch ausschalten, wenn man die zugehörige quartäre Verb., das Methebeninmethinjodmethylat, in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat behandelt. Das so entstehende Salz $C_{16}H_{10}(OCH_3)_3N(CH_3)_2 \cdot SO_4CH_3$ liefert dann mit KJ das entsprechende Jodid, das beim Erhitzen mit Alkali Trimethylamin abspaltet und in ein Trimethoxyvinylphenanthren übergeht. Aus diesem ist durch Oxydation eine Trimethoxyphenanthrenmonocarbonsäure darstellbar. Die B. dieser S. beweist, daſs im Methebenin sämtliche drei O-haltigen Reste am Phenanthrenkern haften, und ferner, daſs in der ungesättigten Verb., wie oben angenommen, eine $\cdot CH : CH_2$-Gruppe und nicht der ringförmige Komplex $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot$ vorhanden ist. Da die ungesättigte Seitenkette erst durch Abspaltung des Aminrestes entsteht, muſs auch das N-Atom des Methebenins im Sinne der Formeln $C_{14}H_6(OCH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ oder $C_{14}H_5(OCH_3)_2(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ dieser offenen Kette angehören. Von diesen Formeln dürfte die erstere vorzuziehen sein, da FREUND (l. c.) bei der Spaltung des Thebains mit Acetanhydrid Oxäthylmethylamin, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, gewonnen hat. — Nach obigen Ergebnissen ist es auffällig, daſs das aus Methebenin erhältliche, ebenfalls in Alkalien lösliche, quartäre *Methebeninmethinjodmethylat*, $C_{14}H_5(OCH_3)_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$, bei der Abspaltung von $N(CH_3)_3$ mittels Alkali nach FREUND kein in Alkali l. Oxydimethoxyvinylphenanthren, $C_{14}H_5(OCH_3)_2(OH) \cdot CH : CH_2$, sondern das in Alkali unl., mit Acetanhydrid nicht reagierende Methebenol ergibt. Die Zers. dürfte hier derart verlaufen, daſs die intermediär auch hier entstehende Vinylverb. alsbald 1 Mol. H_2O addiert und dann einen Ring schlieſst:



(VI.)  | VII. 

Die Tendenz zur Schlieſsung eines derartigen Hydrofuranringes ist so groſs, daſs das bereits erwähnte Trimethoxyvinylphenanthren, in welchem nach ZEISEL drei OH-Gruppen nachweisbar sind, schon beim Umlösen aus h. Eg. oder Behandeln mit schwach HCl-haltigem A. ebenfalls in das cyklische Derivat übergeht.

Analog scheint bei der Einw. von Brom auf in Ä. gel. Trimethoxyvinylphenanthren ein bromiertes Methebenol (VII.) zu entstehen.

Das *Methebeninchlorhydrat* wurde aus Thebain + methylalkoh. HCl im wesentlichen nach FREUND (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 179; C. **99**. I. 685) dargestellt; konzentrisch gelagerte Stäbchen aus A.; F. 250° (korr.); Ausbeute 45% der Theorie. — Sulfat. Nädelchen aus konz. alkoh. Lsgg. der Base + H_2SO_4; F. 238,5° (korr.). — Aus konzentrierteren wss. Lsgg. des Chlorhydrats (1 : 40) fällen 2—6 Mol. *n*-NaOH direkt das Na-Salz des Methebenins als gelbe Gallerte aus, die auf Zusatz von W. gel. wird. Aus verdünnteren Lsgg. (1 : 200) scheidet 1 Mol. *n*-NaOH die freie Base amorph ab; bei längerem Stehen, weit rascher bei sehr langsamem Zufügen überschüssiger Lauge, wandelt sich der Nd. in büschelförmig gruppierte Nadeln der freien Base um, die nunmehr erst durch ca. 40 Mol. *n*-NaOH in Lsg. zu bringen sind. Die frisch gefällte, noch amorphe Substanz ist dagegen schon in 6—8 Mol. *n*- oder $^1/_{10}$-*n*. NaOH glatt l. Die alkal. Lsgg. zers. sich rasch; auch das Na-Salz verschmiert bald. — *Diacetylmethebenin*, $C_{23}H_{25}O_5N$, wurde als dunkelgraue Masse durch Lösen von 3 g Methebeninchlorhydrat in 600 ccm W., Zugeben von 60 ccm *n*-NaOH und Schütteln mit 5 ccm Acetanhydrid dargestellt; längliche Blättchen aus A.; F. 179° (korr.). — *Dibenzoylmethebenin*, $C_{33}H_{29}NO_5$, analog erhalten; konzentrisch gruppierte Nädelchen aus A.; F. 159° (korr.). — Methebenin liefert mit CH_3J + $NaOC_2H_5$ bei 100° ein durch Ä. trennbares Gemisch von *Methebenol* u. *Methebeninmethinjodmethylat*; die *Benzoylverb.* des letzteren, $C_{32}H_{30}O_4NJ$, schm. bei 271° (korr.). — Zur Darst. des *Dimethebeninmethinjodmethylats*, $C_{33}H_{18}O_3NJ$ (büschelförmige Nadeln aus 10 Tln. A.; korr. F. 247°), schüttelt man Methebeninmethinjodmethylat mit NaOH + viel Dimethylsulfat und setzt das entstandene *Sulfatmethylat*, $C_{32}H_{31}O_7NS$ (Nadeln aus ca. 12 Tln. A.; korr. F. 277°), mit KJ um. — Die beiden quartären Salze spalten bei 1-stünd. Erwärmen mit KOH Trimethylamin ab und liefern ca. 70% der Theorie an *Trimethoxyvinylphenanthren*, $C_{19}H_{18}O_3$. Schmale, gelbliche Tafeln aus A.; F. 122,5° (korr.). — Pikrat. Rötliche, viereckige Tafeln; F. 110°; zerfällt leicht in die Komponenten. — Die Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton gibt ca. 10% der theoretischen Menge einer *Trimethoxyphenanthrencarbonsäure*, $C_{18}H_{16}O_5$; gelbliche Nädelchen aus Eg.; F. 219—221° (korr.); ll. in A., Ä., Aceton, Essigester, Chlf., schwerer in Eg. — Durch 3—4 Min. langes Kochen mit Eg., sowie durch Zutropfen von konz. HCl zu seiner sd. alkoh. Lsg. geht das Trimethoxyvinylphenanthren in *Methebenol* (VI.) über; F. 135° (korr.). — Ein *Monobromderivat*, $C_{19}H_{15}O_3Br$ (Nadeln; F. 148—149°; zers. sich bei 205—207°), des letzteren bildet sich, neben bromreicheren, in Alkali ebenfalls unl. und noch zwei CH_3O-Gruppen enthaltenden Prodd., bei der Einw. von in Chlf. gel. Brom (1 Mol.) auf eine äther. Lsg. des Trimethoxyvinylphenanthrens. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2780—92. 23/7. [28/6.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

James Johnston Dobbie u. **Charles Kenneth Tinkler**, *Die Konstitution des Hydrastinins*. (J. Chem. Soc. London **85**. 1005—10. 31/7. Edinburgh. Museum of Science and Art. — C. **1904**. II. 455.) HENLE.

A. Ostrogovich, *Methyliminooxytriasin*. (Berichtigung.) Die früheren Angaben (Gaz. chim. ital. **27**. I. 227; C. **97**. I. 472. 857) über das *Pikrat* des *Methyliminooxytriasins* sind zu berichtigen. Dasselbe entsteht auf Zusatz einer wss. Lsg. von Pikrinsäure zu einer Lsg. des Chlorhydrats des Methyliminooxytriasins, bezw. aus der Base selbst in etwas überschüssiger sd. Pikrinsäurelsg., wobei die Löslichkeit der Base in Pikrinsäure durch Zusatz von Oxalsäure erhöht werden kann. Nadeln oder Prismen, $C_4H_6ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3 + H_2O$, F. 121—121,5°, die ihr Kristall-

wasser bei 110° verlieren und wasserfrei bei 224—224,5° schm. (Gaz. chim. ital. **34**. II. 75—77. 25/7. Bukarest. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

Arthur Gamgee und **Walter Jones**, *Optische Aktivität der Nukleïnsäure der Thymusdrüse* (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 914; C. **1903**. I. 979). Für nach KOSSEL u. NEUMANN hergestellte Thymusnukleïnsäure ist in neutraler Lsg. $[\alpha]_D$ = +154,2° bis +156,9°. Die Drehung wird in essigsaurer Lsg. bis zu einem gewissen Grade erhöht, um bei höherem Gehalt an Essigsäure abzunehmen. Zusatz von NH_3 vermindert die Drehung und hebt sie schliefslich auf. Neutralisation stellt aber die Aktivität wieder her. (Proc. Royal Soc. London **72**. 100—3. 31/7. [15/5.] 1903. OWENS College, VICTORIA-Univ. and JOHNS HOPKINS-Univ.) KRÜGER.

J. Seemann, *Oxydation des Leims und des Eieralbumins mit Calciumpermanganat*. Bei der Oxydation des Leims und Albumins mit Calciumpermanganat entsteht auch *Oxalursäureamin*. Das Gemenge der nach Oxydation von Eieralbumin erhaltenen ätherlöslichen SS. enthält: Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoesäure, Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, ferner Benzaldehyd. (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 285. 30/7. [12/7.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

Physiologische Chemie.

S. Posternak, *Phytin*. Mit dem Namen „*Phytin*" wird der vom Vf. isolierte phosphoorganische Reservestoff der Chlorophyllpflanzen im Handel bezeichnet. Vgl. hierzu C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 202. 337. 439; DRP. 147969; C. **1903**. II. 673. 728. 796; **1904**. I. 327. (Schweiz. Wchschr. f. Pharm. **42**. 405—6. 30/7.) DÜSTERBEHN.

Wladimir Tichomirow, *Über die intracellularen Einschlüsse im fleischigen Parenchym gewisser Früchte: Dattel, Kaki, Jujuba, Anone und Zwergweide*. Alle diese Früchte besitzen einen mehr oder weniger süfsen Geschmack; sie enthalten sämtlich in ihren riesigen Zellsäcken Einschlüsse von analogen physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche auf die Ggw. von Tannaten, besonderen Glucosiden, albuminoiden Substanzen und öligen und harzartigen Stoffen hinweisen. Zucker fehlt jedoch in den Einschlüssen vollständig; dieser befindet sich ausschliefslich im Saft der v. Parenchymzellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 305—6. [25/7.*].) DÜSTERBEHN.

P. Mazé und **A. Perrier**, *Untersuchungen über den Mechanismus der Atmungsverbrennung. Bildung von Citronensäure durch die Citromyceten*. Um zu entscheiden, ob die von den Pflanzen gebildeten organischen SS. Prodd. der direkten Oxydation oder Verbb. seien, welche von dem Eiweifsmolekül durch einen Entassimilationsprozefs abgespalten werden, haben Vff. die B. der Citronensäure durch gewisse Penicilliumarten studiert. Das Gesamtbild der Resultate liefs erkennen, dafs die Atmungsverbrennung die lebende Substanz selbst erfafst, dafs es sich hier also um eine indirekte Oxydation handelt. Diese Lokalisierung der Oxydationserscheinungen erklärt die Abwesenheit von Zwischenstufen unter den Verbrennungsprodd., da sich der C und H von der lebenden Substanz nur als CO_2 und H_2O, ausnahmsweise auch in Form von Citronensäure, Oxalsäure etc. abspaltet. Das Studium der Atmungserscheinungen in vitro kann daher kein fafsbares Resultat geben; es erfordert wahrscheinlich nicht nur die Ggw. von O und oxydierbaren Körpern, sondern auch eine Organisation, welche im Zellsaft stets fehlt, wenn dieser von

dem lebenden Gewebe getrennt wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 311—13. [25/7.*].) DÜSTERBEHN.

W. B. Bottomley und **Herbert Jackson**, *Vorläufige Beobachtungen über die Assimilation von Kohlenmonoxyd durch grüne Pflanzen.* Junge Pflanzen von Tropaeolum majus wachsen in einer Atmosphäre, welche vollkommen frei von CO_2 ist, aber bis 70% CO enthalten kann, weiter. Findet das Wachstum im hellen Sonnenlichte statt, so stellt sich in den Behältern, in welchen die Pflanzen abgesperrt sind, negativer Druck ein, was für eine direkte Verwertung des CO als solchen zur Synthese spricht. In der CO-Atmosphäre findet auch B. von Stärkekörnern und Keimung und Wachstum von Samen statt. Die Zunahme des C-Gehaltes der Pflanzen und Samen, welche nur auf Kosten des CO stattfinden kann, spricht zweifellos für eine Assimilation des CO. (Proc. Royal Soc. London **72**. 130—31. 31/7. [11/6.] 1903. London. Kings College.) KRÜGER.

Domenico Ganassini, *Über die Blausäure und ihren toxikologischen Nachweis.* Über die physiologische Wirkung der Blausäure, über ihre Verteilung in den verschiedenen Organen und über ihre Einw. auf das Blut bestehen noch Meinungsverschiedenheiten. Verss. mit Kaninchen ergaben, dafs die Blausäure nicht als ein hämatisches Gift im strengen Sinne des Wortes aufgefafst werden kann. Sie tritt zwar, wie KOBERT gezeigt, in besondere Verb. mit dem Methämoglobin des Blutes, und in einzelnen Fällen wird auch das Blut von viel HCN enthaltenden Leichnamen nach einigen Tagen die Rkk. von Cyanhämoglobin zeigen. Im allgemeinen aber findet sich die Blausäure fast nie oder nur in Spuren im Blut. Im Gehirn der Tiere ist sie niemals auch bei Anwendung grofser Mengen des Giftes nachzuweisen. Bei Einführung der Blausäure in den Organismus durch die Schleimhäute oder subkutan findet man sie auch nicht in der geringsten Menge wieder, weder in den verschiedenen Fll., noch in den Organen u. Geweben des betreffenden Leichnams, ausgenommen an der Stelle, wo das Gift eingeführt worden ist. Bei geringer Menge, die eben hinreicht, den Tod herbeizuführen, oder in kleinen Dosen hintereinander in den Organismus hineingeführt, wird sich meist die Blausäure auf chemischem Wege nicht nachweisen lassen. Denn mit derselben blitzartigen Geschwindigkeit, mit der dieses Gift auf die Zellen der Lebenscentren, insbesondere auf die nervösen Zellen einwirkt, verwandelt es sich gleichzeitig und vollständig in bisher wenig bekannte, leicht eliminierbare Verbb. Man kann daher nicht die Blausäure, die notwendig war, den Tod herbeizuführen, sondern nur die im Überschufs angewandte, die auch eine ziemlich lange Zeit unverändert bleibt, erkennen. Vf. bespricht auch ausführlich die Rkk. zu ihrem Nachweis. Der Farbenrk. von KOBERT mit Ferricyankalium oder Kaliumchlorat fügt er noch folgende bei: a) Mit W. verd. und mit einigen Tropfen verd. $CuSO_4$-Lsg. versetztes Blut gibt bei Ggw. von HCN beim Fallenlassen einiger Tropfen einer 1%ig. alkoh. Guajakharztinktur auf seine Oberfläche eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung, und b) verd. Blut färbt sich bei Ggw. von HCN mit einem Körnchen Kaliumpercarbonat sofort gelbgrünlich. Eine Vorprüfung auf HCN mit SCHÖNBEINschem Reagenspapier, von BRÜNNICH noch empfindlicher gemacht, hat wenig praktischen Wert. Zur Extraktion von HCN aus dem Untersuchungsmaterial empfiehlt sich noch am meisten die Dest. desselben nach dem starken Ansäuern mit Weinsäure. Die Unterscheidung der Cyanide von den Ferro- und Ferricyaniden bietet auch nach der Methode von JAQUEMIN noch Schwierigkeiten. Die beste Rk. zur Erkennung von HCN im Destillat ist noch die Umwandlung der Blausäure in Berlinerblau, zweckmäfsig nach VITALI ausgeführt. — Die Annahme von SCHAUENSTEIN, dafs sich Blausäure im Organismus in Ammoniumformiat ganz oder zum Teil verwandelt, ist wohl kaum

haltbar; eher ist wohl eine Umwandlung derselben in Uroxanthinverbb., bezw. in Xanthin oder Monomethylxanthin zu vermuten. (Boll. della società med.-chirurgica di Pavia 29 SS. [10/6.*] Pavia. Chem.-pharmaz. u. toxikolog. Univ.-Inst.; Sep. v. Vf.)
ROTH-Breslau.

E. A. Knauer, *Kann der Dünndarm stearinsauren Kalk resorbieren?* Chemisch reiner stearinsaurer Kalk wird in lebenden, abgebundenen Darmschlingen von Kaninchen u. Hunden nicht resorbiert. (PFLÜGERs Arch. **104**. 89—108. 3/8. Bonn. Physiol. Inst.) KRÜGER.

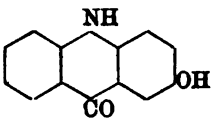
H. Bierry u. **Gmo-Salazar**, *Tierische Laktase.* Laktase kommt in der Darmschleimhaut des Hundes, Kaninchens, Kalbes u. Schafes vor. Beim Hunde findet sie sich in dem ganzen Dünndarm, nicht aber im Magen u. Dickdarm. Pankreassaft, nach Injektion von Sekretin erhalten, ebenso Darmsaft, enthalten keine Laktase. Auch im Pankreasextrakt saugender Kaninchen u. Hunde kommt das Ferment nicht vor. In den Föten der Kuh und des Schafes findet sich Laktase in reichlicher Menge. Das Ferment ist in den Zellen der Schleimhaut des Dünndarms lokalisiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 381—84. 1/8. [1/8.*].) KRÜGER.

Václav Plavec, *Chemische Bindung und Wirkung des resorbierten Phosphors im Körper.* Da die Giftwirkung des P bei Meerschweinchen weder durch Einatmung kondensierten O_2, noch durch solche von ozonisierter Luft, durch welche frei im Blute vorhandener P oxydiert werden müfste, beeinflufst wird, so kann der resorbierte P nicht in freier Form wirken. Wie die Verss., in welchen fein zerhackte und zu einem dünnen Brei angerührte Organe mit P-Lsgg. geschüttelt wurden, beweisen, vermögen die Organe eine bestimmte Menge elementaren P zu binden, so dafs derselbe nicht mehr mit Hilfe der SCHERERschen Rk. nachweisbar ist. Die Bindung erfolgt durch die protoplasmatischen Substanzen der Zellen; sie bleibt aus bei Eiweifslsgg., Blutserum, Exsudaten und Transsudaten. Im Blute erfolgt chemische Bindung des P einmal durch das Protoplasma der Blutkörperchen, wie bei den Organen, dann durch oxydative Wirkung des Oxyhämoglobins. Abgesehen vom Blute zeigt die Leber das gröfste P-Bindungsvermögen; Gehirn u. Milz bleiben in ihrer Wirkung erheblich zurück. Hiernach ist anzunehmen, dafs bei einfach letaler P-Dosis und gewöhnlicher Resorption der gesamte P schon im Venensystem chemisch gebunden und nichts von demselben mehr in elementarer Form vorhanden ist. Der Befund elementaren P im arteriellen Blute und in den Organen läfst sich teils durch eine ungewöhnlich hohe Dosis, resp. durch heftige Resorption erklären, hauptsächlich aber durch die ante- u. postmortale Resorption desselben, wenn das Blut bereits ungenügend sauerstoffhaltig ist. (PFLÜGERs Arch. **104**. 1—63. 3/8. Prag.) KRÜGER.

Casimir von Rzentkowski, *Das Schicksal von Salzlösungen im menschlichen Magen.* Die Verss. wurden an einem 16jährigen Menschen gemacht, bei dem wegen vollständiger Unwegsamkeit des Ösophagus nach Laugevergiftung eine Gastrostomie ausgeführt war und der ausschliefslich durch die Bauchöffnung ernährt wurde. Der Magen des Patienten verdünnte eingeführte hypertonische (5,85 %ig.) NaCl-Lsgg. stark, so dafs die weitere Arbeit des Darmes erleichtert sein mufs, aber doch nicht bis zur Isotonie mit dem Blute. Die Schnelligkeit, mit welcher NaCl-haltige Lsgg. den Magen verlassen, ist in gewissem Grade von der Konzentration der Lsg. abhängig: während die Geschwindigkeit bei reinem W. 7 ccm in der Minute beträgt, ist sie bei n. NaCl-Lsgg. nur etwa $^1/_3$ so grofs. Leicht hypotonische NaCl-Lsg. u. reines W. reizen den Magen zu einer Sekretion, welche ihre Konzentration erhöht; dies tritt um so schneller ein, je schwächer die Konzentration der NaCl-Lsg. ist.

Über den Mechanismus der Konzentrationserhöhung ist nichts ermittelt. Jedoch erfolgt dieselbe nicht durch HCl-Absonderung, da in keinem Vers. HCl im Mageninhalte nachgewiesen werden konnte. Ganz anders verhält sich der Magen gegenüber von hypotonischen Lsgg. von Lösungsmitteln (Ei + W. oder Milch + Ei + W.). In diesem Falle wird hauptsächlich durch Absonderung von HCl der Mageninhalt sehr bald isotonisch mit dem Blute gemacht. — Opium beschleunigt die Verdünnung hypertonischer Lsgg. im Magen um das Doppelte. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 289—309. 28/7. Warschau. Krankenhaus „Kindlein Jesu“). KRÜGER.

Hermann Führer, *Verhalten des Akridins im Organismus des Kaninchens.* Nach stomachaler Eingabe von Akridin bei Kaninchen erscheinen etwa 4% desselben im Harne als gepaarte H_2SO_4-Verb. eines *Oxyakridons* wieder, welchem nach Vergleich von seiten F. ULLMANNs mit einem von ihm selbst erhaltenen synthetischen Präparate die Formel eines *5-Keto-3-oxy-5,10-dihydroakridins* (s. nebenstehende Formel) zukommt. Das Oxyakridon bildet gelbe Prismen (aus A.) mit braungrünem Glanz. F. 327—330° (unkorr.). Die Lsgg. sind gelb und besitzen blaue oder blafsviolette Fluoreszenz. Swl. in h. W., verd. HCl, Bzl., Chlf., Ä., wl. in A. und Amylalkohol, l. in h. kons. HCl, ll. in Alkalien und Na_2CO_3. Kons. H_2SO_4 löst mit grüner Fluoreszenz. — *Benzoyloxyakridon*, $C_6H_4<^{CO}_{NH}>C_6H_9\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Feine Nadeln, zu Warzen vereinigt. F. 265° (unkorr.). Unl. in W., verd. HCl, Ä. und Bzl., wl. in Chlf., l. in Eg., h. A., Aceton u. h. NaOH. Die Lsgg. fluoreszieren blafsviolett. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 391—97. 28/7. Strafsburg. Lab. f. exp. Pharm.) KRÜGER.



E. Babák und **K. Chodounsky**, *Physiologische Wirkung der Curarealkaloide.* Nach den Unterss. der Vff. stellen die *Curine*, *Curarine*, *Brucin* u. *Strychnin* eine ihrer physiologischen Wirkung nach fortlaufende Reihe von Körpern dar, deren Grundwirkungen nur verschiedene Intensitätsunterschiede aufweisen, so dafs sie eine einzige physiologisch charakterisierte Gruppe bilden. (Centr.-Bl. f. Physiol. **18**. 282—85. 30/7. [8/7.] Prag. Physiol. u. Pharm. Inst. d. böhm. Univ.) KRÜGER.

Jul. A. Grober, *Wirkung gewisser Antiseptika (Toluol etc.) auf das Pepsin.* Auf Harnpepsin haben Toluol und Chlf. schädigende Wirkung. (PFLÜGERs Arch. **104**. 109—18. 3/8. Jena. Med. Univ.-Klinik.) KRÜGER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

J. König, *Der gegenwärtige Stand der Beurteilung von Trink- und Abwasser nach der chemischen Analyse.* Vf. kommt zu folgenden Leitsätzen: 1. Die chemische Analyse des W. behält nach wie vor ihre volle Bedeutung; dieses trifft zunächst zu für ein W. (Quell-, Grund- oder Oberflächenw.), welches für allgemeine Wasserversorgungen dienen soll; denn für diesen Zweck kommt nicht allein die Verwendung als Trinkw. in Betracht, sondern auch die für gewerbliche Betriebe, und in letzter Hinsicht ist die chemische Unters. wichtiger als die bakteriologische, ganz abgesehen davon, dafs die chemische Zus. eines W. auch von grofser Bedeutung für die Beurteilung desselben als Trinkw. ist. — 2. Für die Beurteilung der Wirkung einer Wasserreinigungsanlage, insonderheit durch Filtration oder einer seitweisen eigenartigen Verunreinigung einer Wasserversorgungsquelle durch plötzliche Regengüsse oder dergleichen Ereignisse ist die bakteriologische Unters. des W. zwar

empfindlicher als die chemische Unters., indes kann letztere ohne Zweifel auch für diese Fälle gute Dienste leisten. — 3. Alle offensichtlichen Verunreinigungen von Wasserversorgungsquellen verbieten sich von selbst; für solche Verunreinigungen jedoch, welche nicht offensichtlich, sondern durch unterirdische Zuflüsse erfolgen, ist die chemische Analyse a) in den Fällen, wo die Verunreinigungen aus organischen, stickstoffhaltigen, fauligen oder fäulnisähnlichen Stoffen aus menschlichen Wohnungen, bezw. Ortschaften u. aus technischen Betrieben bestehen, bei Grund- und Brunnenw. in 4—5 m und mehr Tiefe, wenn es sich um normalen bindigen Boden handelt, zuverlässiger als die bakteriologische Unters.; b) in den Fällen, wo es sich um Verunreinigungen vorwiegend mineralischer Art oder durch eigenartige sonstige chemische Bestandteile handelt, einzig maßgebend. — 4. Es empfiehlt sich zwar, überall auf eine richtige und sachgemäße Einrichtung der einzelnen Wasserversorgungsquellen zu achten und mangelhafte Einrichtungen dieser Art zu beseitigen; indes ist es durch eine bloße Ortsbesichtigung nur möglich, dieses festzustellen, und weiter, ob offensichtliche Verunreinigungen stattfinden; die unterirdisch vor sich gehenden Verunreinigungen geben sich durch eine Augenscheinnahme allein nicht kund; auch genügen zu deren Feststellung nicht einige qualitative Rkk., auch nicht die Ermittlung der Anzahl der Bakterienkeime; über diese Art Verunreinigung kann nur eine genaue quantitative chemische Analyse des W. Aufschluß geben. Alle Äußerungen und Verordnungen (z. B. die in der Dienstanweisung für die preußischen Kreisärzte vom 23. März 1901, Nr. 3), wonach der Schwerpunkt der Beurteilung eines W. weniger auf die chemische und bakteriologische Unters. von Wasserproben, als auf die örtliche Besichtigung gelegt werden soll, sind aus wissenschaftlichen wie praktischen Gründen unhaltbar u. verwerflich. — 5. Die örtliche Besichtigung einer Wasserversorgungsquelle ist durchweg erwünscht und in allen besonders wichtigen Fällen notwendig; der Arzt besitzt dazu indes gewiß keine bessere Befähigung als der Chemiker oder Hydrotechniker, ausgenommen jene Fälle, in welchen eine Infektion mit den Erregern menschlicher Infektionskrankheiten vorliegt oder vorliegen soll; diese Fälle kommen indes seltener in Betracht, als gegenwärtig angenommen wird. Jedenfalls soll die Ortsbesichigung und Probenahme von dem ausgeführt werden, der auch die maßgebende Unters. auszuführen hat. — 6. Die chem. Analyse eines W. hat nur dann einen wirklichen und vollen Wert, wenn sie sich auf alle jeweilig in Frage kommenden Bestandteile des W. erstreckt, und die Ergebnisse eine sinn- und sachgemäße Erklärung finden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **8**. 64—77. 1/7. [15/5.] Münster i. W. Vortrag auf der 3. Jahresversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker.)

Woy.

R. Emmerich, *Über die Beurteilung des Wassers vom bakteriologischen Standpunkt.* Vf. vertritt den Standpunkt der v. Pettenkoferschen Schule u. leugnet die Mitwirkung des W. bei Infektionskrankheiten, wie Cholera, Typhus etc. Das Auftreten von Bacterium coli als Zeichen einer Verunreinigung des W. mit menschlichen oder tierischen Abgängen sei nur mit größter Vorsicht zu beurteilen, da die Kenntlichmachung dieses Bacteriums nicht leicht sei, und offenbar vielfach schon Verwechslungen mit ähnlichen Bakterien vorgekommen seien. Für die Malaria sei bereits der Beweis erbracht, daß sie mit dem W. direkt nichts zu tun habe. Einen ähnlichen Beweis erwartet Vf. auch mit Bestimmtheit einst für Typhus u. Cholera. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß auch bei großen Typhusepidemien der Nachweis der Typhusbacillen in den Brunnenwässern nicht geglückt sei. Die wenigen Fälle, in denen dieser Nachweis angeblich geglückt ist, sind sehr anzuzweifeln. Gewisse Protozoen aus der Klasse der Flagellaten, insbesondere Bodo saltans und Bodo ovatus stellen sozusagen eine sanitätspolizeiliche Schutzwehr des W. dar, indem sie mit Vorliebe, wie Verss. gezeigt haben, Typhusbacillen

verspeisen. Je unreiner im allgemeinen ein Brunnen ist, d. h. je mehr Protozoen er enthält, um so mehr Typhusbacillen werden in ihm vernichtet, so daſs man nach Vfs. Rechnung z. B. tausend Typhusstühle täglich in den Brunnen des Münchener hygienischen Instituts werfen könnte, u. doch die darin enthaltenen Typhusbacillen durch die Tätigkeit der Flagellaten bis zum nächsten Tage verschwunden sein würden. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **8**. 77—85. 5/7. [14/5.*] München. Vortrag auf der 3. Jahresversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker.) Woy.

A. Bömer, *Über einen interessanten Fall von Brunnenverunreinigungen.* Vf. teilt eine Reihe von Analysen benachbarter Brunnen mit, bei denen es allein auf Grund der chemischen Unters. möglich war, die Art der Verunreinigung, die teils durch Grubenwässer, teils durch Abwässer eines Kohlenzechenplatzes, teils durch Düngerstätten erfolgt war, festzustellen. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **8**. 87—91. 1/7. [14/5.*] Münster i. W. Vortrag auf der 3. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.) Woy.

Edward Russell u. **V. H. Kirkham**, *Einige bei der Margarine erhaltene physikalische Konstanten.* Vff. haben bei einer Reihe von Margarineunterss. Valentazahlen 62 bis 95, Ablesungen am Butterrefraktometer 2,7 bis 9,4, am Oleorefraktometer von —4 bis —22 erhalten. Die Jodzahlen von 5 Proben gingen von 48,5 bis 79,8. Vff. schlieſsen hieraus, daſs zur Zeit als Margarin Prodd. in den Handel kämen, die gänzlich von dem verschieden sind, was man früher unter Margarine zu verstehen gewohnt war, u. in denen mehr Pflanzenfett, als Oleomargarine verarbeitet ist. Sie verlangen, als Margarine sollten nur Prodd. bezeichnet werden dürfen, die nicht mehr als je 10% Butterfett, Pflanzenfett und W. enthielten. Diesem Vorschlage wird in der Diskussion stark widersprochen. Hehner betont, als Margarine müsse jede Fettmischung gelten, die sich als Nachahmung von Butter darstelle, gleichgültig, wie die Zus. wäre. (The Analyst **29**. 206—8. Juli. [4/5.*].) Woy.

J. F. Liverseege, *Lebertran und andere Fischöle.* Neun vom Vf. untersuchte Proben Lebertran hatten $D^{15,5}$. 0,926—0,928, Hüblsche Jodzahl 154—168, VZ. 185 bis 189, Valentazahl 93—96, Unverseifbares 1,1—1,2% zeigten im Zeissschen Butterrefraktometer bei 25° 76,3—80,0°, bei 40° 67,7—71,0°, optische Drehung im 200 mm-Rohr —0,4° bis —0,7°. Vf. teilt ferner Analysen gleichen Umfanges von neun anderen Fischölen mit. In der Diskussion erklärt Bodmer, man würde niemals im Stande sein, eine Verfälschung am Walfischlebertran mit einem Tran aus Lebern anderer Seetiere nachzuweisen, wohl aber einen Zusatz von Tran aus anderen Körperteilen. (The Analyst **29**. 210—15. Juli [4/5.*].) Woy.

A. Rosenstiehl, *Über die Gegenwart von Lecithin im Weine.* Oertlieb und Weirich (Chem.-Ztg. **28**. 153; C. **1904**. I. 840, sowie etwas erweitert, Mon. scient. **18**. 197) haben in einem Süſswein der Insel Thyra $^1/_8$ der vorhandenen Menge P_2O_5 als organische Verb. erkannt und als Lecithin angesprochen. An diese einzige Analyse knüpfen sie aber Schlüsse, die Vf. nicht unwidersprochen lassen will. So verurteilen sie das Erwärmen des Mostes nach Vfs. Methode, weil dadurch das Lecithin zersetzt würde. Sie stellen ferner die Behauptung auf, das Lecithin, und es allein, bilde den wichtigsten und den allein wirklich wirksamen Bestandteil aller Körper, die im Weine enthalten sind. Nun besteht aber etwa die Hälfte des Weinextraktes aus zur Zeit noch ganz unaufgeklärten Stoffen. Sie haben auch noch garnicht den Nachweis versucht, daſs Lecithin in allen Weinen vorkommt. Sie sagen, im Most sei Lecithin nicht anzunehmen, es entstamme den Traubenkernen. Dann müſsten alle Weiſsweine lecithinfrei sein, die Rotweine aber lecithinreich.

In den Kernen der Tyratrauben bestimmten sie 0,286 g Lecithin in 100 g Trockensubstanz, in ihrem Weine 0,352 g, so daſs für 1 l Wein 133 g Kerne notwenig gewesen wären, um das Lecithin zu liefern, während sie bei einem Vers. selbst zeigen, daſs selbst zerhackte Kerne nur wenig Lecithin an den Wein abgeben. Schlieſslich aber ist die Einw. von Wärme auf Lecithin in verd. Lsg. überhaupt noch nicht bekannt. Ortlieb und Weirich schlieſsen die Zersetzlichkeit des Lecithins aus einem Vers., bei welchem sie Thyrawein mit $CaCO_3$ neutralisiert und bei 80° eingetrocknet hatten. Es ist fraglich, ob hier der Zusatz von $CaCO_3$ oder die Temperaturerhöhung oder beides die Zers. des Lecithins bewirkt hat. Bordas u. Raczkowski (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 56; C. **1903**. I. 533) haben hingegen gefunden, daſs in Milch beim Eindampfen auf dem Wasserbade der Lecithingehalt um nur 12% heruntergeht. (Chem.-Ztg. **28**. 663—64. 13/7. Paris.) Woy.

A. Beythien, *Über die Verwendung der schwefligen Säure als Konservierungsmittel, insbesondere den jetzigen Stand der Beurteilung geschwefelten Dörrobstes.* Vf. gibt eine Zusammenstellung des gesamten Materials, welches zur Zeit zur Frage der Beurteilung von SO_2 in Nahrungs- u. Genuſsmitteln vorliegt. Es wird das V. von SO_2 im Wein, im Hopfen u. Bier, im Fleisch, in Obst- u. Gemüsekonserven in gesonderten Abschnitten behandelt u. zum Schluſs ein von Hofmann dem Leipziger Amtsgericht erstattetes Gutachten kritisiert. Vf. tritt lebhaft für Beanstandung der SO_2 in Dörrobst ein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **8**. 36—53. 1/7. [13/5.*] Vortrag auf der 3. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.) Woy.

J. F. Liverseege, *Über Pilzsaucen.* Nach den Kochbüchern werden Pilzsaucen hergestellt, indem man die frischen Pilze mehrere Tage mit Salz bestreut stehen läſst u. die sich bildende Fl. mit Gewürzen kocht. Vf. erhielt zwei Handelsproben zur Unters., von denen eine schon fast ein Jahr alt war. Der feine Satz der einen Probe bestand anscheinend aus Pilzsporen. Die Proben enthielten bei einer D. von 1,05 u. 1,07 je feste organische Substanz 6,3—4,0%, Asche 4,0—8,7% NaCl 2,6 bis 7,6%, PO_4 0,48—0,44%, N 0,7—0,6%, S. als Essigsäure berechnet 0,7—0,3%. Borate fehlten in den Proben. In der Diskussion erwähnte Thompson, daſs in Monmouthshire, wo für den Hausgebrauch groſse Mengen von Pilzsaucen eingekocht werden, getrocknete, ja geradezu geröstete Schweinelebern in feinzerkleinertem Zustande mitgekocht würden. (The Analyst **29**. 208—9. Juli [4/5.].) Woy.

F. Duchâček, *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Kaffees und der Kaffeeersatzstoffe.* Vf. teilt unter eingehender Darlegung der befolgten Untersuchungsmethoden vier Analysen von echtem Kaffee (1.), Malzkaffee (2.), Feigenkaffee (3.) und Zichorienkaffee (4.) mit.

In % der Trockensubstanz:

	% W.	In W. l.	In W. unl.	Gesamt-N	Davon l.	Unl.
1.	1,96	26,54	73,46	1,77	1,12	0,65
2.	2,07	42,82	57,18	1,90	0,37	1,53
3.	7,83	77,02	22,98	1,29	0,77	0,52
4.	5,99	74,11	25,89	1,15	1,15	0

Die in W. l. Stoffe enthielten in % derselben:

	N-Substanz	Zucker	Dextrin	Koffeïn	Mineral-stoffe	Sonstige N-freie Substanzen
1.	26,40	5,50	3,46	4,30	9,38	50,96
2.	5,39	4,13	37,72	0	2,92	49,84
3.	6,25	50,28	3,24	0	4,23	36,00
4.	9,69	26,17	2,00	0	5,20	56,94

Die in W. unl. Stoffe enthielten in % derselben:

	N-Substanz	Rohfett	Zellulose	Lignin	Mineral-stoffe	Sonstige N-freie Substanzen
1.	5,55	20,90	29,05	9,97	1,68	32,85
2.	16,71	9,36	13,39	3,75	3,52	53,27
3.	14,16	14,50	24,88	4,30	6,94	35,22
4.	0	9,15	33,40	17,30	9,29	30,86

Die Asche hatte folgende Zusammensetzung:

	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisenoxyd	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor	Nicht bestimmte Bestandteile
1.	60,93	1,72	6,01	9,69	0,97	13,53	4,22	0,33	0,96	1,64
2.	18,32	2,03	3,63	9,30	1,82	34,17	2,13	26,19	0,92	1,49
3.	47,67	9,73	11,76	6,56	1,07	15,30	3,72	1,83	1,21	1,15
4.	52,35	7,01	4,22	5,61	1,33	8,23	0,95	15,06	2,72	2,52

(Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 139—46. 15/7. Prossnitz-Mähren.) Woy.

Ferdinand Jean, *Eine Glasur für Schokoladen.* Eine in Spanien unter dem Namen „*Virginae Lece*" vertriebene Schokoladenglasur bestand aus einer Lsg. von 25,6 g Benzoegummi und 6,4 g eines noch nicht bestimmten Harzes in 100 ccm A. Das Harz war weder Schellack, noch Sandarak. Die Glasur schützt die Schokolade vor atmosphärischen Einflüssen, namentlich vor Feuchtigkeit und verhindert ein Weifswerden bei längerer Lagerung. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 258. 15/9.) Woy.

Pharmazeutische Chemie.

Otto Merkens, *Die Akremninseife und ihre Verwertbarkeit zur Assanierung von Blei, Quecksilber etc. verarbeitenden Betrieben.* Vf. bestätigt auf Grund praktischer Erfahrungen die vorzügliche Brauchbarkeit der Akremninseife, vergl. Umbach, S. 608. (Chem.-Ztg. **28**. 655—56. 9/7.) Woy.

Neue Arzneimittel *und pharmaceutische Spezialitäten. Cholelithmin-Marpmann* besteht aus einer schwach alkoh. Lsg. der frischen Galle von Tieren, die vorher mit frischem Gallensaft gefüttert worden waren. Es ist im wesentlichen eine Lsg. von gallensauren Salzen und Eiweifskörpern, die bei Gallensteinkoliken Anwendung finden soll. — *Heritin-Marpmann* ist ein aus der Radix Heritierae durch Tierpassage eines äth. Extrakts der Wurzel gewonnenes Organopräparat. Scheint eine Lsg. des Rohalkaloids Heritin zu sein. — *Paranephrin* ist der ohne Hilfe von Laugen oder SS. gewonnene wirksame Bestandteil der Nebenniere ohne Spuren von Albu-

mosen und Peptonen. Gelbliche, zerreibliche, äufserst hygroskopische M., sll. in W. und Holzgeist, unl. in absol. A., Ä. und Bzn. — *Spermin-Marpmann* ist eine Lsg. der in verd. A. l. Stoffe der frischen Stierhoden und enthält neben Eiweifskörpern etwa 2% der Base $C_5H_{14}N_2$. — *Lévurargyre* wird ein von TRILLAT aus Bierhefe gewonnenes Nukleïnquecksilber genannt, welches sich bildet, wenn man Hefekulturen nach und nach gröfsere Mengen von $HgCl_2$ zusetzt. Das Hg wird dabei als mineralisches Nahrungsmittel von der Hefe aufgenommen. Die Hefe wird dann gewaschen, getrocknet und mit schwach alkal. W. digeriert, wodurch das gebildete Quecksilbernukleoproteïd ausgezogen wird. In dem Präparat ist das Hg in maskierter Form fest gebunden. In gleicher Weise sind die Nukleoproteïde des Fe, Mn, Vd, Ag, As, F, J und Br dargestellt worden. — *Histosan* wird ein zur Behandlung der Tuberkulose empfohlenes Präparat genannt, dessen wesentlicher Bestandteil eine Guajakoleiweifsverb. sein soll. — *Keraminseife* nach UNNA ist eine Natron-Kaliseife, welche als Medikament Perubalsam, als Geruchskorrigens Nelken- und Zimtöl enthält. — *Tallianin*, als ozonisiertes Terpin beschrieben, soll O entwickeln und in der Tierheilkunde intravenös angewendet werden. — *Triacol* soll eine aromatische Lsg. von Natrium und Kalium guajacolicum und Äthylmorphin-Guajakol sein. (Pharm. Zeitung **49**. 618. 23/7. 653—54. 3/8. 675. 10/8.) DÜSTERB.

Carl Arnold und **Georg Werner**, *Zur Lysolanalyse.* Bei der Unters. des neuen Desinfektionsmittels Beta-Lysol nach der Methode von ARNOLD u. MENTZEL (Apoth.-Ztg. **18**. 134; C. **1903**. I. 784) fanden Vff. einen bedeutenden Gehalt an Neutralölen. Dieser Befund veranlafste sie, die erwähnte Methode nochmals zu prüfen, wobei sich herausstellte, dafs die mit dem Kresol überdestillierten Verunreinigungen nicht Neutralöle, sondern Zersetzungsprodd. der Kaliseife waren. Infolgedessen modifizieren die Vff. das erwähnte Verf. in der Weise, dafs sie bei der Dest. von Beta-Lysol und Liq. Cresoli sap. die Temperatur nicht über 200°, bei der Dest. des Lysols nicht über 205° steigern, d. h. die Dest. unterbrechen, sobald sich im Destillationskolben weifse Dämpfe zeigen. Analysen von Lysol, Beta-Lysol und Liq. Cresoli sap. nach der verbesserten Methode hatten folgendes Ergebnis. *Lysol:* 10,1% W., 52,3% Kresole, 37,6% Seife. *Beta-Lysol:* 21,5% W., 52,5% Kresole, 26% glycerinhaltige Seife. *Liq. Cresoli sap.:* 24,8% W., 44,1% Kresole, 31,1% glycerinhaltige Seife. (Apoth.-Ztg. **19**. 590. 3/8. Hannover. Chem. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

Engelbert Kettler, *Verbesserter Geifslerscher Kohlensäurebestimmungsapparat.* Gewöhnliche GEISSLERsche CO_2-Best.-Apparate leiden an dem Übelstand, dafs die Luft, die nach völliger Zers. des Carbonats die im App. noch enthaltene CO_2 verdrängen soll, vorher nicht von Feuchtigkeit befreit worden ist; diese wird von der H_2SO_4 absorbiert, was einen zu geringen Gewichtsverlust, also einen zu niedrigen CO_2-Gehalt ergibt. Vf. hat einen App. konstruiert, bei welchem nach erfolgter Zers. des Carbonats ein $CaCl_2$-Röhrchen zur Trocknung der durchgesaugten Luft eingeschaltet wird. In beistehender Fig. 30 ist *A* das Zersetzungskölbchen, in welches bei *F* die Substanz und etwas W. eingeführt wird; *B* ist der Behälter mit 10—12%ig. HCl, *E* ein Ansatzstück, das während der Zers. durch den Stopfen *d* verschlossen ist, *C* der Trockenapp. mit H_2SO_4, *D* ein birnenförmiges Ansatzstück zur Zurückhaltung etwa mitgerissener H_2SO_4. Die in einigen Teilen enthaltene Glaswolle ist leicht angedeutet. Bei den Wägungen vor und nach dem Vers. sind die Röhrenstopfen *e* und *b* mit Kautschukschlauchstückchen und Glasstäbchen ver-

schlossen. Die Zers. wird in üblicher Weise vorgenommen, dann das Gefäfs über einer Asbestplatte vorsichtig bis höchstens 90° erwärmt, dann nach dem Erkalten statt *d* das $CaCl_2$-Rohr *G* in *E* eingesetzt und mittels eines über *b* gezogenen Gummischlauches ein langsamer Luftstrom durchgesaugt, wonach man den Apparat mit Kautschukverschlüssen im Wägezimmer stehen läfst und vor der Wägung kurz lüftet. Bei Kalksteinanalysen verwendet man 0,75—1 g, bei Bodenanalysen 2—3 g der lufttrocknen Substanz; die Resultate stimmen bis zur zweiten Decimale überein. Der Apparat ist zu beziehen von KAEHLER & MARTINI, Berlin. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1097—98. 29/7. [24/5.])

Fig. 30.

MITTASCH.

E. Goutal, *Zur Analyse der mineralischen Brennstoffe.* Vf. hat (C. r. d. l'Acad. des scienes **135**. 477; C. **1902**. II. 1076) eine Formel zur Berechnung des Heizwertes an Kohlen angegeben. $P = 82\,C + aV$, in welcher C der %-Gehalt an fixem Kohlenstoff, V der an flüchtiger Substanz und a eine variable Gröfse ist, die als Funktion des Gehaltes der wasser- u. aschefreien Kohle an flüchtiger Substanz V erhalten wird. Diese Formel gibt nach Vfs. Erfahrung mit den kalorimetrischen Bestst. sehr gute Übereinstimmung, selten über 1% Differenz. Um so auffälliger war es, dafs mit der Formel bei mehreren Proben derselben Bohrlöcher Werte erhalten werden, die von den kalorimetrischen Werten sehr stark abwichen. Die wasser- und aschefrei gedachte Substanz lieferte 15,5—21,4% flüchtige Stoffe. Es stellte sich aber heraus, dafs das im Bohrkern mit heraufgebrachte Muttergestein erhebliche Mengen flüchtiger Stoffe enthielt. Nach Trennung der Reinkohle von der Gangart durch Jodmethylen, das mit einem Zehntel Bzl. versetzt ist, wurden nur noch 9,4—18% flüchtige Stoffe erhalten, und die Übereinstimmung des berechneten und des gefundenen Heizwertes war recht befriedigend. Bei Bohrproben mufs daher der Analyse unbedingt eine Trennung der eigentlichen Kohle vom Muttergestein vorhergehen. Bei der kalorimetrischen Heizwertbest. ist darauf zu achten, dafs der verwendete Sauerstoff auch völlig wasserstofffrei ist. Auf elektrolytischem Wege gewonnener Sauerstoff enthält selten unter 1,0% H, öfters auch über 2%. Der hierdurch verursachte Fehler kann mehrere Hundert Kalorien betragen. Eine Korrektur kann man hierfür nicht anbringen, sondern mufs den Sauerstoff durch Verbrennung in einem Kupferrohr vom Wasserstoff reinigen. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 242—46. 15/7.)

WOY.

C. Weigelt, *Beiträge zur Lehre von den Abwässern. II. Kleine Mitteilungen.* 1. Zur Bestimmung der Durchsichtigkeit von Abwässern. Bearbeitet von **Paul Schulz** und **H. Mehring**. Vf. empfiehlt besonders zur Kontrolle für Kläranlagen einen kleinen App., der aus einer kleinen weifsen Glasscheibe besteht, die in schwarzer Farbe 1,5—2 mm dick Ring und Kreuz zeigt und an einem graduierten Glasstabe beim Eintauchen in die trübe Fl. gestattet, das Verschwinden des Kreuzes, bezw. die Tiefe des Einsenkens an der Skala abzulesen (Fig. 31). Durch Auf- und Abbewegen des Gerätes läfst sich leicht eine gleichmäfsige Mischung mit dem W. im Moment des Ablesens erzielen. Die Durchsichtigkeit wird hierbei in cm oder Bruchteilen davon ausgedrückt. Bezugsquelle des App.: Dr. ROB. MUENCKE-Berlin, Luisenstrafse. — Verss. mit absichtlich getrübtem W. — zugesetzt wurde *gefällte Tonerde, gefälltes Eisenoxydhydrat, Magnesiumhydrat, schwefelsaures Barium, staubfein gemahlener Marmor* und *diluvialer, geschlämmter Lehm* von

Chemnitz — ergaben, daſs das trübende Material einen höchst verschiedenen Einfluſs ausübt je nach seiner chemischen Natur und mechanischen Beschaffenheit. Immerhin wird man an Hand des Meſsinstrumentes die Trübstoffe eines bestimmten Abwassers nach einer gröſseren Zahl vergleichender Beetst. abschätzen u. z. B. die Leistungsfähigkeit von Abwasserreinigungsvorrichtungen überwachen können. Beobachtungen aus der Praxis wären erwünscht, um Normen für die an ein abflieſsendes Abwasser zu stellenden Anforderungen hinsichtlich Klarheit und Durchsichtigkeit aufstellen zu können. Vf. hebt noch hervor, daſs besonders auch die Abgänge von *Seifen* u. *Fetten* die Träger der mangelhaften Durchsichtigkeit von W. sein können, indem durch den Kalk- und Magnesiagehalt der natürlichen Wässer unl. Seifen u. fein verteilte Fettsäurepartikeln ausgeschieden werden. Für die Fischerei sind verd. Seifenlsgg. und -trübungen kaum schädlich, wohl aber für Rieselzwecke. (Die Chem. Ind. **27**. 413—16. 15/7. Berlin.) ROTH-Breslau.

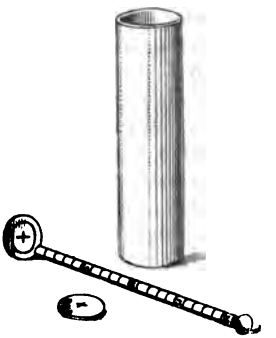


Fig. 31.

L. Legler, *Über eine neue Härtebestimmungsmethode für Wasser*. Zur Best. des Härtegrades, d. h. des Kalk- und Magnesiagehaltes, in ein und demselben Wasservolumen beseitigt man zunächst die störend wirkenden Carbonate, indem man eine bestimmte Menge des W. — wenn weiches W. vorliegt — in einer Porzellanschale mit überschüssiger HCl zur Trockne dampft oder aber — wenn hartes W. vorliegt — mit einem Überschuſs von $^1/_{10}$-n. HCl versetzt, die gesamte CO_2 wegkocht und die Fl. nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$-Lauge in Ggw. eines Tropfens einer wss. Methylorangelsg. neutralisiert. Dem neutral gemachten W., bezw. dem mit W. aufgenommenen Trockenrückstand setzt man jetzt Härtelsg., gewonnen durch Auflösen von 30 g neutralem Kaliumoxalat und 8 g CO_2-freiem NaOH auf 1 l W., im Überschuſs zu, kocht die Fl. kurze Zeit, füllt sie nach dem Erkalten auf ein bestimmtes Vol., etwa 100 ccm, auf und verwendet je einen Teil des klaren Filtrats zur Best. des Mg und Ca. Zu diesem Zweck versetzt man den einen Teil des Filtrats mit einem Überschuſs von $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 oder $^1/_{10}$-n. HCl, kocht auf und neutralisiert in Ggw. eines Tropfens Rosolsäure- oder Phenolphtaleïnlsg., während man den anderen Teil des Filtrats nach dem Ansäuern und Erwärmen mit $KMnO_4$-Lsg. titriert. In der gleichen Weise werden die Magnesia- und Kalktiter der Härtelsg. durch einen blinden Vers. genau festgestellt. (Pharm. Centr.-H. **45**. 585—86. 4/8. Dresden. Kgl. Centralstelle f. öff. Gesundheitspflege.) DÜSTERBEHN.

G. Lunge, *Zur Anwendung von Kaliumtetroxalat als Titersubstanz*. Gegenüber den Anführungen von KÜHLING (S. 474) kann Vf. nur nochmals wiederholen, daſs er mit KÜHLINGs Kaliumtetroxalat niemals jene gute Übereinstimmung erreicht hat, wie mit Soda und Natriumoxalat nach SÖRENSEN. Durch letzteres wird Kaliumtetroxalat als Urtitersubstanz geradezu überflüssig gemacht. Die gewichtsanalytische Kontrolle steht im vorliegenden Falle der maſsanalytischen an Genauigkeit nach. (Chem.-Ztg. **28**. 701—2. 27/7.) WOY.

L. Fricke, *Schwefelbestimmung im Roheisen und Stahl durch Titration mit Jod- und Thiosulfatlösung*. Vf. verfährt im Anschluſs an die Angaben von A. KLEINE und von LUNGE folgendermaſsen: Zu 10 g Stahl, bezw. 5 g Roheisen fügt man in

einem $^1/_2$—1 l-Kolben, verbunden mit Kühler und Vorlegegefäßen, durch einen Scheidetrichter 100 ccm W. und 75 ccm konz. HCl und erhitzt mit nicht zu starker Flamme. Die H_2O- und HCl-Dämpfe werden größtenteils im Kühler kondensiert, während der entwickelnde H_2S zunächst in eine trockene und dann in drei weitere Vorlagen gelangt, von denen die beiden letzten eine Cd-Acetatlsg. [25 g $Cd(CH_3COO)_2$ + 200 ccm Eg. im l] enthalten. Nach Beendigung der Gasentw. leitet man einige Minuten CO_2 durch den App., um die Reste H_2S zur Absorption zu bringen, und titriert den auf etwa 150 ccm verd. Inhalt der Vorlagen mit der Cd-Lsg. Man verwendet dazu eine Jod- und Natriumthiosulfatlsg., in der je 1 ccm 1 mg Schwefel entspricht [7,928 g J + 25 g KJ im l, bezw. 15,526 g $Na_2S_2O_3$ + 2 g $(NH_4)_2CO_3$ im l). Von obiger Jodlsg. setzt man zum Schwefelkadmium im Überschuß zu, fügt dazu 75 ccm verd. HCl (850 ccm H_2O + 300 ccm konz. HCl, D. 1,124) und titriert nach Zusatz von 2 ccm einer Jodzinkstärkelsg. mit der Thiosulfatlsg. zurück. Die Differenz der verbrauchten ccm Jod- und Thiosulfatlsg. ergibt sogleich den %-Gehalt an Schwefel. (Stahl u. Eisen **24**. 890—91. 1/8.)
ROTH-Breslau.

Stanley Benedict u. **J. F. Snell**, *Über die Anwendung des Kaliumjodats zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Bestimmung von Jodiden, Bromiden und Chloriden.* Vff. erwidern auf die Bemerkungen von DITZ und MARGOSCHES (Chem.-Ztg. **28**. 271; C. **1904**. I. 1173), daß sie die citierte Arbeit dieser Herren nicht gekannt haben, wohl aber die von BUGARSZKY, von dessen Arbeitsweise sich ihre Methode aber doch unterscheide. Ihre Methode ermögliche den Nachweis u. die Best. aller 3 Halogenene nebeneinander, auch in Ggw. von Rhodanaten. Ferner wurden ihres Wissens bisher die Vorteile des Kaliumjodats gegenüber Chlor als Reagens zum Nachweise von Jodiden und Bromiden niemals angedeutet oder durch Verss. erwiesen. (Chem.-Ztg. **28**. 729. 3/8. Cincinnati.) WOY.

L. Fricke, *Fluorbestimmung in der Martinschlacke.* 5 g fein zerriebener Martinschlacke werden, mit der 5—6-fachen Menge K_2CO_3 innig vermischt, im Platintiegel über einer starken Flamme $^1/_2$—1 Stde. im Fluß gehalten. Die erkaltete Schmelze wird mit h. W. ausgelaugt, abfiltriert und aus dem Filtrat durch längeres Kochen mit Ammoniumcarbonat SiO_2 u. Al_2O_3 abgeschieden. Das Filtrat davon wird mit einer Lsg. von ZnO in NH_3 erhitzt, bei 120° völlig zur Trockne eingedampft, der mit k. W. aufgenommene Rückstand vom Unl., bestehend aus Zinkphosphat, -carbonat und -silikat, abfiltriert und mit einer etwa 2%ig. K_2CO_3-Lsg. ausgewaschen. Das Filtrat davon wird mit etwa 1—$1^1/_2$ g $CaCl_2$ versetzt, mit Essigsäure angesäuert, zur Vertreibung der CO_2 erwärmt, mit KOH alkal. gemacht und mit Essigsäure wieder schwach angesäuert. Der alles Fluor als Fluorcalcium neben etwas Calciumphosphat enthaltende Nd. wird nach dem Absetzen abfiltriert u. mit k. W. gewaschen, bis im Filtrat sich kein Kalk mehr nachweisen läßt. Nach dem Trocknen u. Glühen im Platintiegel wägt man den Rückstand als CaF_2 + $Ca_3P_2O_8$, schließt diesen Rückstand mit konz. H_2SO_4 im Platintiegel unter Erwärmen auf, versetzt vorsichtig mit W., stumpft mit NH_3 bis zur schwach sauren Rk. ab und fällt die Phosphorsäure mit Molybdänsäure. Ist der Molybdännd. gering, so bestimmt man die Phosphorsäure durch Titrieren mit Bleiacetat, ist er größer, so fällt man die Phosphorsäure nach dem Abfiltrieren des Molybdännd. und dessen Lösen in NH_3 mit Magnesiamixtur, glüht und wägt als $Mg_2P_2O_7$. Wenn die gefundene Menge CaF_2 + $Ca_3P_2O_8$ = a, die gefundene Menge $Mg_2P_2O_7$ = d, die angewandte Substanz = s und der Prozentgehalt an Fluor = x ist, so ist $x = \frac{48{,}72}{s}(a - 1{,}392\,d)$. Zur Kontrolle, daß der Rückstand nur aus CaF_2 + $Ca_3P_2O_8$ besteht, kann man noch in 100 oder 200 ccm des Filtrats von dem

Molybdännd. nach dem Auffüllen auf 250, bezw. 500 ccm den Kalk bestimmen. Ist die gefundene Menge CaO = c, so ist unter Benutzung obiger Werte $x = \frac{67{,}857}{s}(c - 0{,}7543\,d)$. (Stahl u. Eisen **24**. 889—90. 1/8.) ROTH-Breslau.

August Leuba, *Bestimmung des Hydroxylamins durch Eisenalaun und Kaliumpermanganat.* Diese Methode beruht bekanntlich darauf, daſs Eisenalaun durch Hydroxylamin in schwefelsaurer Lsg. zu Oxydul reduziert wird, und man die gebildete Oxydulmenge mit $KMnO_4$ titriert:

$$2Fe(SO_4)_3 + 2NH_2 \cdot OH = 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + N_2O + H_2O.$$

Die Ausführungsweise selbst wird in den Handbüchern nicht übereinstimmend angegeben. WURTZ läſst auf 80—90°, andere Autoren bis zum Sieden erhitzen. Vf. hat gefunden, daſs man die Fl. dicht vor dem Kp. halten müsse, ohne diesen selbst zu erreichen, anderenfalls sehr groſse Fehler, 80—160%, eintreten können. Die Stärke der verwendeten H_2SO_4 und das gebildete N_2O, ebenso ein beliebiger Überschuſs von Eisenalaun sind auf die Best. ohne Einfluſs. Da der richtige Erhitzungspunkt nur schwer zu treffen ist, u. Hydroxylamin schon direkt auf $KMnO_4$ stark einwirkt, zeigt diese Methode nur schlechte Ergebnisse und sollte verlassen werden. Jodometrie oder Titration mit FEHLINGscher Lsg. sind schneller und sicherer. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 246—48. 15/7. Genf. Univ. Chem.-anal. Lab. von Prof. DUPARC.) WOY.

Ferdinand Jean, *Schnelltitration von Ammoniumsulfat und Chlorammonium.* Man löst 10 g des zu untersuchenden Salzes in einem 500 ccm-Kolben in etwa 250 ccm W., gibt 200 ccm einer Lsg. von 37—38 g NaOH im Liter zu und füllt zur Marke auf. 25 ccm der Fl. titriert man direkt mit $^1/_2$-n. Oxalsäure, Lakmoid als Indikator. Dann gibt man 25 ccm der Fl. und 30 ccm W. in einen 150 ccm-Kolben, kocht $^1/_2$ Stunde und titriert nach Zusatz von 15—20 ccm W. mit $^1/_2$-n. Oxalsäure. Die Differenz beider Titrationen $\times$ 1,7 = % NH_3, $\times$ 1,4 = % N, $\times$ 6,6 = % $SO_4(NH_4)_2$. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 257. 15/7.) WOY.

O. Böttcher, *Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.* Vf. widerspricht den Ausführungen von SORGE (Z. f. angew. Ch. **17**. 393; C. **1904**. I. 1294). Die auſserordentliche Langsamkeit des Filtrierens der Ndd. nach Abscheidung der SiO_2 ist vom Vf. nicht beobachtet worden. Die Berührungszeit ist ohne Einfluſs auf die Löslichkeit der Ammoniummagnesiumphosphatndd. in Ammoniumcitratlsg., was auch theoretisch zu erwarten war. Möglicherweise hat sich bei SORGE durch Anwendung zu hoher Temperatur beim Eindampfen Pyrophosphorsäure gebildet, welche dann nicht mitgefällt wird. Die Verbandsmethode ist eine Ausgleichsmethode, bei einer doppelten Fällung kann aber dieser Ausgleich nicht stattfinden, daher die zu geringen Ergebnisse bei wiederholter Fällung. Der Zusatz von Ammoniumcitrat bei dieser ist unnötig, ja schädlich. Vf. hat in den Ndd., sobald nach Herst. des Citronensäureauszuges **sofort** mit citralhaltiger Magnesiamixtur gefällt und nach $^1/_2$-stündigem Schütteln **sofort** filtriert wurde, nur SiO_2-Mengen bis höchstens 2 mg gefunden, nach vorangegangener Abscheidung der SiO_2 aber nur noch Spuren bis 0,6 mg. Bei allen normalen Thomasmehlen, die mit 2%iger Citronensäurelsg. hellgrüne Lsgg. geben, erhält man, selbst wenn durch die Vorprüfung ein hoher Gehalt an Kieselsäure angezeigt wird, nach der direkten Fällung mit Citratlsg. und Magnesiamixtur noch vollkommen richtige Zahlen, wenn die Methode richtig ausgeführt wird, d. h. wenn alle Manipulationen schnell hintereinander zur Ausführung gelangen. Die Vorprüfung ist

aber nötig, um diejenigen Thomasmehle mit Leichtigkeit herauszufinden, bei denen Vorsicht geboten ist. (Z. f. angew. Ch. **17**. 988—90. 15/7. Möckern.) Woy.

Vizern u. **L. Guillot**, *Nachweis von Arsen im Rohglycerin der Seifenfabrikation.* Arsen wird in die Seifenlaugen durch die SS. hereingebracht, die zur Absättigung eines Alkaliüberschusses dienen. Zum As-Nachweis ist für Rohglycerin die Methode von Vulpius, Flückiger und Siebold nicht anwendbar, auch nach Vorbehandlung der Lsg. mit Jod nicht. Vf. weist nach, daſs auch die Oxydation der verunreinigenden Nebenbestandteile durch $KMnO_4$ zu unsicheren Ergebnissen führt, dagegen Oxydation mit H_2O_2 sehr brauchbar ist. Man verd. 50 g Glycerin auf 100 ccm, gibt zu 10 ccm der Fl. 2 g H_2O_2 von 10—12 Vol.-% Gehalt, dann 2 ccm HCl, kocht auf, hält eine Minute im Kochen, läſst erkalten, gieſst vollständig in ein Probierrohr von 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser über, fügt 1 g reines Zink und einige cg reines $CuSO_4$ zu, überdeckt das Probierglas mit Sublimatpapier und beobachtet nach 15 Minuten, ob die Unterseite des Papiers eine Gelbfärbung zeigt, die bei einem Arsengehalt von 1 : 100000 noch deutlich eintritt. Zeigt sich bei der angegebenen Arbeitsweise nach 15 Minuten keine Gelbfärbung, so ist das Rohglycerin praktisch als arsenfrei anzusehen. Die angegebenen Versuchsbedingungen sind genau innezuhalten. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 248—51. 15/7.) Woy.

T. C. Cloud, *Bestimmung geringer Arsenmengen in Kupfererzen und metallurgischen Produkten.* Die von Chittenden und Donaldson (Amer. Chem. J. **2**. 235; C. **81**. 137) beschriebene Methode zur Best. von As in organischen Stoffen hat sich auf die Best. geringer As-Mengen in Cu-Erzen und metallurgischen Prodd. übertragen lassen. 2 g des fein geriebenen Erzes werden mit 20—30 Tropfen konz. H_2SO_4 übergossen, HNO_3 zugefügt und bis zur vollständigen Zers. auf dem Wasserbade digeriert; alsdann dampft man ein, bis die überschüssige H_2SO_4 entfernt ist, nimmt mit W. auf, filtriert, schlägt das Cu bis auf 0,05—0,08 g elektrolytisch auf einem Pt-Cylinder nieder, erhitzt die zurückbleibende Lsg. mit der Anode bis zur völligen Lsg. des Nd., dampft bis auf 5—10 ccm ein, bringt die Lsg. in den in geeigneter Weise vorbereiteten und in Tätigkeit gesetzten Marshschen Apparat, schneidet nach Abscheidung des As, und nachdem der App. sich auf Handwärme abgekühlt hat, den den Spiegel enthaltenden Teil des Glasrohres ab und wägt mit und ohne Spiegel; die Differenz gibt an, wie viel As in der Substanz enthalten war. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 524—26. 31/5. [2/5.*].) Henle.

Gilbert Thomas Morgan, *Die Abscheidung von Arsen durch Destillation im Chlorwasserstoffstrom. — Bestimmung von Kohlenstoff durch Oxydation mit Chromsäure.* (J. Chem. Soc. London **85**. 1001—5. 31/7. London SW. South Kensington. Royal College of Science. — C. **1904**. II. 476.) Henle.

Henry Julius Salomon Sand u. **John Edward Hackford**, *Die elektrolytische Bestimmung geringer Arsenmengen.* (J. Chem. Soc. London **85**. 1018—28. 31/7. Nottingham. University College and the City Laboratories. — C. **1904**. II. 259.) Henle.

L. Legler, *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums.* Vf. teilt im Anschluſs an die Mitteilung von Kettler (S. 259; vergl. auch Brück, S. 564) ein von ihm seit 11 Jahren benutztes Verf. mit, welches sich namentlich für die Calciumbestst. in Wasserproben eignet. Die Ausfällung des Ca erfolgt zunächst, wie gewöhnlich, als Oxalat. Nachdem man den Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht hat, löst man den Glührückstand in HCl, verjagt den Überschuſs an letzterer durch Eindampfen auf dem Wasserbade und titriert das Cl mit

$AgNO_3$-Lsg., wobei 1 mg Cl 0,778 mg CaO, bezw. 0,563 mg Ca entspricht. (Pharm. Centr.-H. **45**. 567. 28/7. Dresden. Kgl. Centralstelle f. öff. Gesundheitspflege.) DÜSTERBEHN.

A. Hollard, *Zur jodometrischen Bestimmung des Eisens in Oxydform.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 904—5. 5/8. — C. **1904**. II. 478.) DÜSTERBEHN.

A. Hollard und **L. Bertiaux**, *Anwendung der komplexen Salze in der elektrolytischen Analyse. Trennung von Kupfer, Arsen und Antimon, von Nickel und Zink, von Zink und Eisen etc.* Soll aus einem Gemisch mehrerer Metallsalze ein Metall durch den elektrischen Strom gefällt werden, so genügt es — wenn dies möglich ist —, die übrigen Metalle, welche im Bad gel. bleiben sollen, in komplexe Salze zu verwandeln. — Trennung von Cu u. As: Um ein Mitausfallen des As an der Kathode zu verhüten, überführt man das As in AsO_4-Ionen und erhält es darin während der Elektrolyse. Man erreicht dies dadurch, daſs man die salpetersaure Lsg. in Ggw. von 0,1 g Ferrisulfat elektrolysiert. — Trennung von Cu u. Sb: Man setzt dem Bade 0,4 g $PbSO_4$ zu; das sich an der Anode abscheidende PbO_2 hält das Sb zurück. — Trennung von Ni u. Zn: Vergl. S. 366. — Trennung von Zn u. Fe: Man überführt das Fe in folgender Weise in Ferrocyanid. Die Lsg. der Sulfate versetzt man mit einem groſsen Überschuſs von gesättigter SO_2-Lsg., kocht, bis die Lsg. farblos und der SO_2-Überschuſs verjagt ist, gibt zur h. Fl. Na_2CO_3 bis zum Auftreten eines reichlichen Nd., bringt diesen durch SO_2-Lsg. wieder in Lsg., setzt 30 ccm 20%ig. KCN-Lsg. und 50 ccm Natronlauge von 15° Bé. zu, verdünnt auf 300 ccm und elektrolysiert in der Kälte mit einem Strom von 0,4 Amp. unter Verwendung einer vorher verkupferten Kathode. Das abgeschiedene Zn kann 1—2 mg Fe enthalten, welches durch $KMnO_4$ zu bestimmen ist. Die Ggw. von Al schadet nicht. — Trennung von Sb u. Sn: Vgl. Ann. Chim. anal. appl. **1900**. 330 und Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 262; C. **1903**. I. 1094. Prioritätsreklamation gegen A. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2348; C. **1903**. II. 464). (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 900—4. 5/8.) DÜSTERBEHN.

J. de Girard und **A. de Saporta**, *Notiz über die Verwendung von Hydrazinsulfat in der Gasanalyse.* Die *Best. von Kupfersalzen* auf gasvolumetrischem Wege durch Hydrazinsulfat ist bereits von PURGOTTI (Gaz. chim. ital. **26**. II. 559; C. **97**. I. 488) vorgeschlagen worden, doch ist die von letzterem angegebene Zersetzungsgleichung unrichtig. Mischt man eine 3%ig. Hydrazinsulfatlsg. mit einer 3,5%ig. Kupfersulfatlsg., so kristallisiert ein swl. Doppelsulfat aus. Konz. Kochsalzlsg. verhindert weder die B. dieses swl. Salzes, noch bewirkt sie in der Kälte dessen Zers., vielmehr bedarf es hierzu eines Zusatzes von Natronlauge. Im letzteren Fall vollzieht sich die Zers. des Hydrazinsulfats quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$4CuSO_4 \cdot 5H_2O + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 10NaOH = 2Cu_2O + N_2 + 5Na_2SO_4 + 28H_2O.$$

Die Best. läſst sich sehr gut im TRUBERTschen Calcimeter ausführen, indem man eine Lsg. von 2 g Kupfersulfat in 30—50 ccm W. mit 12—15 ccm einer 3%igen Hydrazinsulfatlsg. mischt und das Gemisch mit etwa 20 ccm Natronlauge zers. — Diese Rk. kann auch zur gasvolumetrischen *Best. der Glucose* verwertet werden. Man fällt unter den gewöhnlichen Konzentrationsverhältnissen ein bestimmtes Volumen der Zuckerlsg. in der Siedehitze durch einen Überschuſs von PASTEURscher Lsg., filtriert die sd. Fl., wäscht den Cu_2O-Nd. mit h. W. aus, löst ihn mit Hilfe einiger Tropfen eines Gemisches von verd. HNO_3 u. H_2SO_4 auf und unterwirft die zweckmäſsig zuvor zum Teil neutralisierte Lsg. der Best. durch Hydrazinsulfat. — Ferner läſst sich durch Hydrazinsulfat eine direkte *Best. von Natriumnitrit* gemäſs der Gleichung: $2NaNO_2 + N_2H_4 \cdot H_2SO_4 = N_2 + Na_2SO_4 + 2NOH + 2H_2O$ aus-

führen. Die Lsg. enthält untersalpetrige S., welche sich beim Erwärmen der Fl. unter N_2O-Entw. zers. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 905—7. 5/8.) DÜSTERB.

T. C. Cloud, *Bestimmung geringer Wismutmengen in Kupfer und Kupfererzen.* Die Tatsache, daſs PbJ_2, welches bei Ggw. von Bi niedergeschlagen wird, dunkelorange oder karmoisinrot gefärbt ist, und die Tiefe dieser Farbe von der Menge des anwesenden Bi abhängt, hat sich für eine quantitative Bestimmungsmethode geringer Bi-Mengen verwerten lassen. Zur Ausführung sind erforderlich eine saure Bi-Nitratlsg., die im Liter 0,1 g Bi enthält, eine Pb-Nitratlsg., die im Liter 6 g Pb enthält, und eine KJ-Lsg., die im Liter 8,75 g KJ enthält. Man versetzt die zu untersuchende Pb-freie Lsg. mit 5 ccm der Pb-Lsg., schüttelt in einem NESSLERschen Gefäſs mit 25 ccm der KJ-Lsg., läſst 15—20 Minuten stehen und vergleicht die Farbe des Nd. mit der anderer Ndd., welche unter gleichen Bedingungen bei gleichzeitiger Verwendung bekannter Mengen der Bi-Lösung erzeugt wurden. — Handelt es sich um die Unters. von metallischem Cu, so löst man dasselbe in HNO_3, fällt mit Sodalsg., filtriert, löst den Nd. in verd. HCl, fällt nach Entfernung etwa vorhandenen Bleies mittels H_2SO_4 mit H_2S, löst in HNO_3, verd. mit W., versetzt einen aliquoten Teil mit 5 ccm der Pb-Lsg., fügt NH_3 u. NH_4-Carbonat hinzu, filtriert, löst den Nd. in verd. HNO_3, dampft ein, bringt den mit W. u. HNO_3 aufgenommenen Rückstand in ein NESSLERsches Gefäſs, schüttelt mit 25 ccm der KJ-Lsg. und vergleicht wieder mit Pb-Bi-Ndd. von bekanntem Bi-Gehalt. — Im Fall von Cu-Erzen löst man in HNO_3 und H_2SO_4, dampft ein, löst in W. u. einigen Tropfen HCl, filtriert, fällt mit H_2S u. verfährt weiter wie im Fall des metallischen Cu. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 523—24. 31/5. [2/5.*].) HENLE.

A. Hollard und **L. Bertiaux**, *Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse.* Trennung von Bi u. Cu: Man fällt die Lsg. der Sulfate, welche keinen groſsen Überschuſs an H_2SO_4 enthalten darf, in der Siedehitze durch überschüssige Phosphorsäure, läſst über Nacht stehen, filtriert und wäscht den Nd. mit verd. Phosphorsäure (1 Vol. S. von der D. 1,711 und 20 Vol. W.) und darauf mit einer Fl. aus, welche in 100 ccm 5 g KCN und 5 ccm NH_4SH, gewonnen durch Sättigen von 10%ig. wss. NH_3 mit H_2S, enthält. Den Wismutphosphatnd. löst man sodann in verd. HNO_3 (1 + 1), dampft die Lsg. in Ggw. von 12 ccm H_2SO_4 bis zum Auftreten starker weiſser Dämpfe ein — wobei das Bi in Pyrophosphat übergeht —, verd. auf 300 ccm u. elektrolysiert 24 Stunden lang mit einem Strom von 0,1 Amp. Das abgeschiedene Bi ist mittels NH_3 auf einen event. Kupfergehalt zu prüfen u. ein solcher kolorimetrisch zu bestimmen.

Trennung von Bi u. Pb: Die Nitrate der beiden Metalle dampft man, wenn nicht mehr als 1 g Legierung in Arbeit genommen wird, mit 12 ccm H_2SO_4 ein, bis sich reichliche Mengen weiſser Dämpfe entw., andernfalls ist aufserdem noch so viel H_2SO_4 zuzusetzen, als zur Überführung der beiden Metalle in die entsprechenden Sulfate nötig ist. Nach dem Erkalten verd. man die M. mit W. auf 300 ccm, setzt 35 ccm absolut. A. zu und elektrolysiert 48 Stdn. lang mit einem Strom von 0,1 Amp. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 366—67. [1/8.*].) DÜSTERBEHN.

L. L'Hôte, *Über Gegenwart und Nachweis von Kadmium in Silberwaren.* Die französischen Silberwaren werden entweder mit 950 oder 800 Tausendstel Gehalt Silber hergestellt. Die zweite Legierung hat einen leicht gelblichen Schein. Zur Unterscheidung beider Sorten beobachtet man die Wirkung eines Tropfens des Reagenzes 1 g Silbersulfat + 200 ccm W. + 1 ccm H_2SO_4 auf die frisch polierte Silberfläche. Bei der ersten Legierung bleibt die Fläche blank, bei der zweiten opalisiert sie. Neuerdings hat man in der zweiten Legierung einen Teil des Kupfers

durch Kadmium ersetzt, wodurch die Legierung rein weiſs bleibt und auch durch das Reagens nicht verändert wird. Eine derartige Legierung enthielt 79,70% Ag, 9,11% Cu, 11,19% Cd. Die Ggw. von Cd verrät sich beim Kupellieren oder bei der Behandlung mit PbO vor dem Lötrohr durch einen braunen Kreis von CdO. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 241—42. 15/7.) WOY.

Duyk, *Anwendung von Bimsstein zur Beschleunigung der Veraschung organischer Stoffe.* GENEUIL hat (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 138) zum gleichen Zwecke einen Zusatz von Magnesia vorgeschlagen, VANDENBROEK ZnO. Bei beiden Zusätzen ist die Asche für Alkalitätsbestst. nicht mehr verwendbar. Vorzüglich geeignet ist nach Vfs. langer Erfahrung halbfein gepulverter Bimsstein (Sieb Nr. 5), der in frisch geglühtem Zustande zu etwa gleichem Gewicht der zu veraschenden Substanz oder einem Extraktrückstand beigemischt wird. Die Veraschung vollzieht sich sehr rasch, und der Bimsstein beeinträchtigt in keiner Weise weitere analytische, mit der Asche vorzunehmende Bestimmungen. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 252—54. 15/9.) WOY.

Harold Hibbert u. **John Joseph Sudborough**, *Bestimmung von Hydroxylgruppen in Kohlenstoffverbindungen.* (J. Chem. Soc. London **85**. 933—38. 31/7. Aberystwyth. University College of Wales. — C. **1904**. I. 402.) HENLE.

Emm. Pozzi-Escot, *Bestimmung des Alkohols in sehr verdünnten Lösungen.* Vf. bestreitet, daſs NICLOUX (S. 479) in seinen früheren Veröffentlichungen den Einfluſs der Nebenbestandteile des A. eingehend genug studiert hat. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 259. 15/7.) WOY.

Giuseppe Velardi, *Über den Nachweis von Aldehydverbindungen und über die Konstitution von Nitrosodimethylanilin.* Die Rk. von RIMINI (Gaz. chim. ital. **31**. I. 84; C. **1901**. II. 770; vgl. auch ANGELI und ANGELICO, Gaz. chim. ital. **33**. II. 239; C. **1904**. I. 24) besitzt allgemeine Gültigkeit u. läſst sich auch zum Nachweis von ungesättigten Aldehyden in komplizierten Gemischen, z. B. in natürlichen Ölen, anwenden. Diese Rk. verläuft aber nicht quantitativ, vielmehr zeigte es sich, daſs das freiwerdende Nitroxyl $(NOH)''$ auch zugleich auf die Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds einwirkt unter B. des entsprechenden Oxims, z. B.:

$$R \cdot CH : CH \cdot R \longrightarrow R \cdot C(:NOH)CH_2 \cdot R.$$

Die Ausbeute an Hydroxamsäure ist um so geringer, je mehr Doppelbindungen im Molekül sich finden. Wie die ungesättigten Aldehyde verhalten sich auch die gemischten, u. kann diese Rk. ferner zur Konstitutionsbest. von z. B. Nitrosoverbb. dienen, die sich hierbei ebenso wie Aldehyde verhalten. So liefert das *Nitrosodimethylanilin* mit Nitrohydroxylaminsäure auf Zusatz von Chlorbarium das Barytsalz des *Dimethylaminonitrosophenylhydroxylamins*, $C_6H_4[N(CH_3)_2]N(NO)OH$, und ist danach eine wahre Nitrosoverb. der Formel $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$.

Experimenteller Teil. Zum qualitativen Nachweis von *Aldehyden* erhitzt Vf. wenige Tropfen des betreffenden äth. Öls mit einer Spur von der PILOTYschen Benzolsulfohydroxamsäure und alkoh. KOH, verd. nach dem Abkühlen mit W., fügt etwas Ä. und nach Neutralisieren mit HCl Eisenchlorid hinzu. Dabei ergaben *Petitgrainöl*, *Zimtöl*, *Orangenschalenöl*, *Melissenöl*, *Lavendelöl*, *Kümmelöl*, *Bergamottöl*, *Angelicaöl*, *Fenchelöl*, *Rosmarinöl* (franz.), *Citronenöl* u. a. eine Rotfärbung, dagegen *Corianderöl* und *Sassafrasöl* eine Gelbfärbung. — *Cu-Salz der Cinnamylhydroxamsäure*, $C_9H_7O_2NCu$ (Formel I.). B. Zur alkoh. Lsg. von 1,3 g Zimtaldehyd fügt man 3,5 g PILOTYsche S., macht mit wss. KOH alkal., extrahiert mit Ä. und fällt im wss. Teil nach Neutralisieren mit Essigsäure mit Kupfer. Feine, grüne

Kristalle. — *Cu-Salz der Citronellalhydroxamsäure*, $C_{10}H_{17}O_2NCu + 2H_2O$ (Formel II.). B. Zu einer alkoh. Lsg. von 3,5 g der PILOTYschen S. fügt man 3 g Citronellal, alkoh. KOH, verjagt den A., extrahiert mit Ä. und fällt, wie oben, den wss. Teil mit Kupferacetat. Dunkelgrünes Kristallpulver. Die aus diesem Salz durch verd. H_2SO_4 freigemachte entsprechende *Säure* $C_{10}H_{19}O_2N$ kristallisiert aus PAe. in weifsen Kristallen, F. 72—74°. — *Cu-Salz der Geranylhydroxamsäure*, $C_{10}H_{15}O_2NCu$ (Formel III.). B. Zu einer wss. alkoh. Lsg. von 6 g Citral u. 7 g der PILOTYschen

I. $C_6H_2CH:CHC<^{O}_{NO}>Cu$ II. $(CH_3)_2C:CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2C<^{O}_{NO}>Cu$

III. $(CH_3)_2C:CHCH_2CH_2C(CH_3):CHC<^{O}_{NO}>Cu$ IV. $CH_2(OH)C<^{O}_{NO}>Cu$

S. fügt man alkoh. KOH u. verfährt wie bei der Darst. der übrigen Cu-Salze (s. o.). Die aus diesem Salz freigemachte entsprechende *Säure* bildet ein dichtes Öl. — *Cu-Salz der Glykolhydroxamsäure*, $C_2H_2O_2NCu$ (Formel IV.). B. aus dem nach E. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**. 2551) gewonnenen *Monobromaldehyd* und PILOTYscher S. Feines, dunkelgrünes Kristallpulver. — *Ba-Salz des Dimethylaminonitrosophenylhydroxylamins*, $C_{16}H_{20}O_4N_6Ba + 2H_2O = \{C_6H_4[N(CH_3)_2]N(NO)O\}_2Ba$. B. Zur alkoh. Lsg. von 1 g Nitrosodimethylanilin fügt man eine wss. Lsg. von 1 g des Na-Salzes der Nitrohydroxylaminsäure und setzt nach etwa einstündigem Erhitzen zur abgekühlten Lsg. Chlorbarium. Gelbliche, kleine Kristalle. (Gaz. chim. ital. **34**. II. 66—74. 25/7. [März.] Palermo. Chem.-pharm. Lab.) ROTH-Breslau.

W. M. Grosvenor jun., *Analyse von käuflichem Calciumacetat*. Es werden die für die Unters. von Calciumacetat in Betracht kommenden Methoden besprochen und detaillierte Vorschriften zur Ausführung der Analysen gegeben. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 530—35 u. 742. 31/5. u. 30/7. [22/4.*].) HENLE.

A. Juckenack u. **R. Pasternack**, *Untersuchung und Beurteilung von Fruchtsäften*. Vff. wollen unter rohen Fruchtsäften die unverd., event. in einwandfreier Weise haltbar gemachten Säfte der Früchte verstanden wissen, deren Namen die Säfte tragen, u. unter Fruchtsirupen (gezuckerten Fruchtsäften) lediglich die unter dem erforderlichen Zusatz von Rohr- oder Rübenzucker aufgekochten Säfte der Früchte, nach denen die Fruchtsirupe bezeichnet worden sind. Eine Wässerung, resp. Zusatz der Nachpresse, Färbung, Vermischung mit anderen Säften, Konservierung durch Zusätze, wie Salicylsäure, Flufssäure, Ameisensäure, schliefslich einen Zusatz von Stärkesirup halten Vff. unbedingt für eine Verfälschung, wenn die Zusätze nicht deutlich deklariert sind. Zur Beurteilung einer stattgehabten Wässerung gibt die von SPAETH eingeführte Best. der Asche und ihrer Alkalität eine gute Handhabe, die aber neuerdings deshalb Vorsicht erfordert, als diese Daten seitens des Fabrikanten „eingestellt" werden. Es ist sicherer, Asche und deren Alkalität unter Berücksichtigung des Extraktgehaltes auf 100 g Saft zu berechnen, statt auf 100 g Sirup. Für normale Himbeersäfte sind als untere Grenzwerte die Zahlen 0,57% Asche und 5,7 ccm n. S. zutreffend.

Zur Unters. werden 50 ccm Saft mit 100 ccm W. verd., und von dem Gemisch werden 100 ccm abdestilliert. In dem Destillat wird der Alkoholgehalt bestimmt und aus dem auf 100 ccm aufgefüllten Destillationsrückstand der Extraktgehalt des Saftes mit Hilfe der Zuckertabelle von K. WINDISCH berechnet. Zur Best. des Gehaltes an Stärkesirup aus der spezifischen Drehung werden 10 ccm Saft mit etwa 70 ccm W. verd., mit einer kleinen Messerspitze gereinigter Tierkohle versetzt und nach Zugabe von 5 ccm konz. Salzsäure, D. 1,19, 5 Minuten lang auf 68—70° erwärmt (Zollinversionsvorschrift), dann sofort abgekühlt, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert

u. im 200 mm-Rohr polarisiert. Die erhaltene Drehung ist auf spezifische Drehung (= 100 g Extrakt in 100 ccm im 100 mm-Rohr) umzurechnen und aus dieser ein etwaiger Gehalt von Stärkesirup nach der von den Vff. ausgerechneten Tabelle zu entnehmen. Kirschsaft läfst sich nach der LANGKOPFschen Methode noch bei 3% Zusatz zu Himbeersaft nachweisen. Vff. schliefsen ein grofses analytisches Material an. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 10—24. 1/7. [13/5.*] Vortrag auf der 3. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.) WOY.

A. Juckenack u. **H. Prause**, *Untersuchung und Beurteilung der Marmeladen, Fruchtmuse, Gelees und ähnlicher Erzeugnisse der Obstverwertungsindustrie.* Vff. weisen auf die vielfachen Mifsstände hin, die leider in der deutschen Obstverwertungsindustrie eingerissen sind, stellen Definitionen dessen auf, was man unter Marmelade etc. vernünftigerweise verstehen sollte, und geben 67 Analysen. Zur Unters. werden 25 g der gut gemischten Marmelade etc. in einem reichlich grofsen Becherglase abgewogen, mit etwa 150 ccm W. übergossen, unter häufigem Umrühren etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, durch Watte, die vorher mitsamt einer flachen Nickelschale getrocknet und gewogen worden war, in einen 250 ccm fassenden Kolben filtriert und auf dem Trichter mit h. W. bis zum Verschwinden der sauren Rk. der ablaufenden Fl. erschöpft. Kommt man hierbei nicht mit 250 ccm Fl. aus, so müssen die letzten Auszüge auf dem Wasserbade eingeengt, mit den ersten Anteilen vereinigt und nach dem Abkühlen auf 250 ccm aufgefüllt werden. Die auf der Watte zurückbleibenden unl. Bestandteile werden nach dem Trocknen gewogen. Den Extraktgehalt erhält man durch Best. der D. des Auszuges aus der WINDISCHschen Tabelle, der mit gewichtsanalytischen Bestst. durch Eindampfen nach Erfahrung der Vff. genügend übereinstimmt. Der Wassergehalt der Marmelade ergibt sich durch Abziehen des Gehaltes an unl. u. l. Extrakt von 100. Zur Best. der l. Mineralstoffe werden 100 ccm des Auszuges eingedampft und verascht. In dieser Asche wird die Alkalität u. unter Umständen auch die Phosphorsäure bestimmt. Letztere bietet jedoch nur geringe Anhaltspunkte. Zur Best. der optischen Drehung nach der Inversion werden 50 ccm des Auszuges mit einer kleinen Menge reiner Tierkohle versetzt, mit starker Salzsäure invertiert und nach dem Abkühlen auf 100 ccm aufgefüllt. Das, wenn nötig, noch mit etwas gereinigter Infusorienerde geklärte Filtrat wird polarisiert. Zur Ermittlung des gesamten reduzierenden Zuckers werden 20 ccm dieser geklärten Lsg. nach der Neutralisation auf 100 ccm aufgefüllt, und in 25 ccm wird der Zucker bestimmt. Zur Ermittlung der Gesamtsäure werden 25 g Marmelade in etwa 100 ccm w. W. gut verteilt, einmal aufgekocht und mit $^1/_4$-n. Lauge titriert. Als Indikator dient empfindliches Lakmuspapier oder Azolithminpapier. Diese austitrierte Fl. wird nach dem Durchseihen und Ansäuern mit etwas Phosphorsäure weiter dazu benutzt, um nach dem bekannten Verf. auf Saccharin und Salicylsäure zu prüfen, und schliefslich wird in ihr noch mit Hilfe gebeizter Wolle auf künstliche Farbstoffe geprüft. Die Berechnung des Stärkesirupzusatzes erfolgt wie im vorstehenden Referat. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 26—34. 1/7. [13/5.*] Vortrag auf der 3. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.) WOY.

A. Juckenack und **R. Pasternack**, *Die Beurteilung des Gehaltes der Eierteigwaren und eigelbhaltigen Nahrungsmittel an Eimasse.* In neuerer Zeit wird statt des frischen Hühnereigelbes in erheblichem Umfange konserviertes, insbesondere mit Borsäure behandeltes, vorwiegend aus Rufsland eingeführtes Eigelb verarbeitet. 3 aus verschiedenen Quellen bezogene Proben derartigen, konservierten Speiseeigelbes hatten 49,73—46,58—46,05% W., 2,20—2,14—2,31% Mineralbestandteile, 23,44—24,62—27,50% Ätherextrakt, 1,32—1,29—1,22% Gesamt-P_2O_5, 0,801—0,843—

0,782% Lecithin-P_2O_5. Die letzte Probe scheint stark durch Eiweifs verd. zu sein. Bei 20 frischen Hühnereiern war das Durchschnittsgewicht 51,12 g (38,5—62,0), es wog im Mittel ein Eiweifs 29,85 g, ein Dotter 16,90 g und die trockene Schale eines Eies 5,10 g. Das aus diesen Eiern hergestellte Speiseeigelb hatte 51,12% W., 1,68% Mineralbestandteile, 25,86% Ätherextrakt, 1,44% Gesamt-P_2O_5, 0,923% Lecithin-P_2O_5. Die von JUCKENACK früher zu Grunde gelegten Werte von 0,823% Lecithin- und 1,279% Gesamt-P_2O_5 weichen von den gesamten jetzigen Durchschnittswerten 0,837 und 1,32% demnach nur unwesentlich ab u. können Geltung behalten. Bei der Unters. bringen Vff. die Eigelbmasse mit gebranntem Gips zur Trockne, verreiben sie und extrahieren erst mit Ä., dann mit A. und bestimmen im Extrakt wie früher P_2O_5. Bei 10 Weizengriesproben schwankte der Gehalt an Lecithinphosphorsäure zwischen 0,0372% u. 0,0533% u. betrug im Mittel 0,0435%, während der früher gefundene Mittelwert 0,0225% Lecithin-P_2O_5 gewesen war. Der Fettgehalt war 1,10—1,66%, im Mittel 1,39%.

Die Unterss. von JAECKLE (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 513; C. **1904**. I. 1664) bedürfen noch vielseitiger Nachprüfung, da sie mit den bisherigen Erfahrungen der Vff., die eine Abnahme des Lecithingehaltes beim Lagern der Teigwaren nicht beobachten konnten, in Widerspruch stehen, eine solche Abnahme aber auch theoretisch schwierig zu erklären wäre. Gegenüber den Ausführungen von LÜHRIG (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 142; C. **1904**. I. 838) halten Vff. an der grundsätzlichen Beanstandung der künstlichen Färbung der Teigwaren fest. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 94—100. 1/7. [14/5.*] Vortrag auf der 3. Jahresversammlung der Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.) WOY.

R. Sendtner, *Untersuchung und Beurteilung der Teigwaren.* Vf. ergänzt die Ausführungen von JUCKENACK und PASTERNACK (s. vorst. Ref.). In der Begriffserklärung der Eierteigwaren ist gesagt, dafs eine Teigware als Eierteigware gelten könne, wenn bei deren Herst. die Eimasse von mindestens zwei Eiern durchschnittlicher Gröfse auf $^1/_2$ kg Mehl Verwendung gefunden hat. Nicht wird aber gesagt, dafs mindestens zwei Eier genommen sein müfsten. Dieser Unterschied wird vielfach nicht genügend beachtet. An erster Stelle verdient bei der Beurteilung die Höhe der Lecithin-P_2O_5 Beachtung, daneben ist die Best. des Ätherextraktes von grofser Bedeutung, vielfach aber wird zur richtigen Beurteilung die Heranziehung des Gesamtbildes der Analyse erforderlich sein. Vf. kritisiert ebenfalls die Arbeit von JAECKLE, auch er habe bisher eine Abnahme der Lecithin-P_2O_5 beim Lagern von Eierteigwaren nicht beobachten können. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 101—9. 1/7. [14/5.*] München. Vortrag auf der 3. Jahresversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungmittelchemiker.) WOY.

P. Vieth, *Die Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mittels des Laktoskops von Paasch und Larsen, Petersen in Horsens.* Das aus Dänemark stammende Laktoskop soll zur Best. des Butterwertes der Milch dienen. Ein beigegebener Prospekt weist darauf hin, es dürfe nicht unbedingt erwartet werden, dafs die als Fettprozente abgelesenen Ergebnisse unter allen Umständen mit solchen übereinstimmen, welche unter Anwendung anderer Fettbestimmungsverff. gefunden würden. Nach Vfs. Ansicht ist es aber gleichgültig, ob das in einer bestimmten Milchmenge enthaltene Butterfett in einer gröfseren oder geringeren Rahmmenge ausgeschieden wird. Die durch im Laktoskop angezeigten Fettprozente müfsten dem tatsächlich vorhandenen Fettgehalte entsprechen, wenn der App. brauchbar sein solle. Vergleichende Unterss. haben ergeben, dafs das in Frage stehende Laktoskop diese Bedingung sehr schlecht erfüllt. Jeder einzelne Beobachter fand beim Ablesen der verschiedenen mit gleicher Milch gefüllten Röhrchen recht weit auseinander gehende

Zahlen. Zwischen verschiedenen Beobachtern stieg der Unterschied bis über 1%. Die Unterschiede gegen GERBER liegen nach verschiedenen Richtungen, sind meist sehr erheblich, selbst wenn Durchschnittszahlen sämtlicher Ablesungen zum Vergleich herangezogen werden. (Milch-Ztg. **33**. 465—67. 23/7. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) WOY.

L. Pierre, *Indirekte Bestimmung des Fettes in der Milch.* Die Bemerkungen von STEINMANN (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 218; C. **1904**. I. 1108) beantwortet Vf. dahin, dafs seine Formel $B = 0{,}84 \cdot E - 222\ (d-1)$ von der FLEISCHMANNschen Formel $B = \frac{E \cdot d \cdot + 271 - 271\,d}{1{,}173\,d}$ doch so weit verschieden sei, dafs von einer Identität der Formeln nicht gesprochen werden könne. RANWEZ (Annales de pharmacie de Louvain **1904**. 145) hat aus 12 Analysen gefolgert, dafs die Übereinstimmung der analytisch gefundenen u. der nach Vfs. Formel berechneten Fettgehalte doch nicht genügend sei, wenn die Formel auch für eine schnelle Kontrolle der Zahlen gut brauchbar sei. Vf. teilt seinerseits 17 Analysen mit, bei denen in 12 Fällen die gewichtsanalytische Fettbest. mit der berechneten besser als 0,10% stimmte, zweimal eine Differenz von 0,10—0,11% vorlag, während in 3 Fällen der Unterschied —0,23, +0,29—0,24% betrug. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 260—61. 15/9.) WOY.

Franz Schardinger, *Verhalten der Kuhmilch zu Methylenblau, bezw. Formalinmethylenblau.* Vfs. Rk. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **5**. 1113; C. **1903**. I. 96) bezweckte die Unterscheidung frischer (süfser) Milch von älterer (säuernder) und die Unterscheidung roher (süfser u. säuernder) von gekochter Milch. Vf. wendet sich zunächst gegen ein Sammelreferat von RAUDNITZ (Monatsschrift f. Kinderheilkunde 1. Nr. 5) u. widerlegt die dortige Bemerkung, es wäre Vfs. Rk. in gleicher oder ähnlicher Form von VAUDIN und von NEISSER und WECHSBERG angegeben worden, durch Citierung der betreffenden Stellen. Sodann hält Vf. das ungünstige Urteil von SIEGFELD (Z. f. angew. Ch. **16**. 772; C. **1903**. II. 640) für ungerechtfertigt. Die leichte Beschaffung und lange Haltbarkeit von Vfs. Reaktionsfll. seien ein grofser Vorteil, das Verschwinden der Blaufärbung genügend scharf erkennbar. Die Behauptung von UTZ (Milch-Ztg. **32**. 129; C. **1903**. I. 854), Vfs. Rk. trete nur bei ganz frischer Milch ein, steht bisher vereinzelt da. UTZ hat die Mitteilung unterlassen, dafs Vf. vorderhand nur mit normalen Milchproben Verss. angestellt hat. Alkalisch gemachte Milch kann aber nicht mehr als normale Milch gelten. Milchzucker ist an der Reduktion des Farbstoffs nicht beteiligt, was UTZ anzunehmen scheint. Vfs. Angaben sind aufs beste durch RULLMANN (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 85; C. **1904**. I. 827) bestätigt worden. (Chem.-Ztg. **28**. 704—6. 27/7. Wien.) WOY.

Eury, *Nachweis von Formaldehyd in Milch.* Gibt man zu 5 ccm Milch 5 ccm 50%ig. H_2SO_4 und 5 Tropfen einer 1%igen Eisenchloridlsg. und kocht nach Umschütteln auf, so entsteht, sobald die Milch Formaldehyd enthält, eine 5—6 Min. anhaltende Violettfärbung, die dann in Braun übergeht. Die Rk. gestattet noch den Nachweis von 1 mg Formol im Liter Milch. Eine ähnliche Rk. hat FARNSTEINER (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **3**. 363; C. **97**. I. 133) angegeben, er verwendet das Destillat und prüft mit eisenoxydhaltiger H_2SO_4 und Pepton. Nach Drucklegung hat Vf. gefunden, dafs HEHNER schon eine fast gleiche Rk. wie Vf. angegeben hat, doch ist Vfs. Ausführungsweise der Rk. empfindlicher. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 254—57. 15/7.) WOY.

M. Siegfeld, *Über die Fettbestimmung im Käse nach Gerbers Methode.* Vfs.

Abänderungsvorschlag des GERBERschen Verf. (S. 157) ist von WIESKE als für die Molkereipraxis zu umständlich erklärt worden. Vf. ist der Meinung, die Fettbest. im Käse gehöre überhaupt nicht mehr in Laienhände. Bei Vfs. Arbeitsweise könne bei Einwage von 2,5 g Substanz schliefslich das gewöhnliche Milchbutyrometer zur Ablesung dienen, und das Produktenbutyrometer wird überflüssig. Da sich die Angaben der Skala des Milchbutyrometers auf 11 ccm Milch, durchschnittlich = 11,33 g Substanz, beziehen, so ist eine Umrechnung vorzunehmen: $f = \frac{p \cdot 11{,}33}{k}$, worin f der prozentische Fettgehalt des Käses, p die an der Skala abgelesenen Prozente u. k die abgewogene Käsemenge bedeutet. Eine Salzsäure vom D. 1,124 ist der H_2SO_4 vorzuziehen, bei überreifem Käse allein die Ablesung ermöglichend. Bei stark zers. Käsesorten versagt die GERBERsche Methode gänzlich, man erhält viel zu hohe Zahlen, während die gewichtsanalytische Fettbest. nach der HCl-Methode leicht ausführbar bleibt. (Milch-Ztg. **33**. 433—35. 9/7. Hameln. Milchwirtschaftl. Institut.) WOY.

K. Farnsteiner, *Über die Lithiummethode zur Trennung der gesättigten Säuren der Fette.* Vf. hat bei einer Nachunters. die Mitteilungen von PARTHEIL u. FERIÉ (Arch. der Pharm. **241**. 545; C. **1904**. I. 220) ganz u. gar nicht bestätigen können. Er hält aus theoretischen Gründen, wie auf Grund zahlreicher Verss. die Lithiummethode zur Trennung der gesättigten SS. der Fette nicht nur für fehlerhaft, sondern für grundsätzlich unrichtig. Die von PARTHEIL und FERIÉ gemachten Angaben über den Gehalt von Butterfett, Margarine und Schweinefett an Palmitinsäure, Stearinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sind hinfällig, nicht nur in quantitativer Hinsicht, sondern auch in qualitativer, trotz der glänzenden Übereinstimmung der Molekulargewichte der abgeschiedenen SS. mit denjenigen der reinen Substanzen; für den letzteren Umstand dürfte eine zufriedenstellende Erklärung nicht leicht zu finden sein. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 129—36. 15/7. Hamburg. Staatl. hygien. Institut.) WOY.

Fr. Wiedmann, *Zum Nachweis verdorbener Speisefette.* Vf. bestätigt aus seiner Erfahrung, dafs ranzige Fette die BISHOP-KREISsche Rk. zeigen (KREIS, Chem.-Ztg. **26**. 1014; C. **1902**. II. 1392), ebenso die kirschrote Färbung mit Phloroglucin. Letztere Rk. benutzt Vf. zur Prüfung, ob ein Fett ranzig ist, in folgender Ausführung: In 5 ccm einer etwa 0,1%ig. Lsg. von Phloroglucin in Aceton gibt man 5 ccm geschmolzenes Fett und 2—3 Tropfen konz. H_2SO_4 und schüttelt tüchtig. Die Intensität der Färbung geht Hand in Hand mit dem Grade der Zers. und mit der Stärke des ranzigen Geruchs und Geschmacks und ist dermafsen scharf charakterisiert, dafs noch Mischungen von frischem Speisefett mit 1% eines ranzigen Fettes an einer Rosafärbung erkannt werden konnten. Das Eintreten der Phloroglucinrk. wurde bei frischen Speisefetten niemals beobachtet. Die isolierten Fettsäuren ranziger Fette geben die Rk. nicht, wohl aber fand sich in dem mit Ä. ausgeschüttelten, im Dampfstrom erhaltenen Destillate ein Körper, der sich ebenso wie ein ranziges Fett verhielt. Bei höherer Temperatur, zwischen 200—250°, verloren die Fette ihre Reaktionsfähigkeit sowohl gegen Phloroglucin, wie auch gegen Sesamöl und Salzsäure; sie kehrte jedoch beim Aufbewahren in kurzer Zeit wieder. Pyrogallol verhält sich ähnlich wie Phloroglucin, gibt aber einen mehr malvenfarbigen Ton.

Auch im Verhalten gegenüber einer alkoh. Lsg. von p-Phenylendiamin unterscheiden sich frische Fette von ranzigen durch das Auftreten einer mehr oder minder starken Gelbfärbung. Schüttelt man ranzige Fette mit einer Lösung von Guajakharz in Aceton in Ggw. von Essigsäureanhydrid kräftig durch, so erhält

man hierbei ziemlich bald eine deutliche Blaufärbung, während frische Fette keine oder höchstens eine geringe, noch eben wahrnehmbare Färbung geben. Schüttelt man das Essigsäureanhydrid mit einer Lsg. von Guajakharz allein, so entsteht auch hierbei eine geringe Blaufärbung, dieselbe verschwindet jedoch nach kurzer Zeit, u. man erhält eine Reaktionsfl., die bei frischen Fetten nicht sofort eine Färbung, bei alten, ranzigen hingegen rasch einen dunkelbraunen Farbenton annimmt, dessen Nuance aber besser zum Ausdruck kommt, als beim direkten Zusammengeben der einzelnen Reagenzien. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 136—39. 15/7. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) WOY.

L. Hoton, *Die Lösungen von Essigsäure und Glyceriden.* Um womöglich neue Kriteria für die Beurteilung der Reinheit von *Butter* aufzufinden, wurden verschiedene Butterarten, sowie eine Reihe anderer Fette und Gemische von Butter mit den letzteren in folgender Weise untersucht. 5 g Substanz wurden mit 10 ccm Essigsäure (99,25 %ig., D^{15}. 1,057) versetzt u. in einem graduierten Glasgefäfs unter Umrühren auf 60° erhitzt; alsdann liefs man auf 35° erkalten, wobei Teilung in zwei Schichten erfolgt, und dekantierte die untere Schicht in eine Schale, die bis zum konstanten Gewicht auf ca. 70° erwärmt wurde. Der Rückstand wurde gewogen und seine kritische Lösungstemperatur in A. und in Essigsäure bestimmt. — Die im Glasgefäfs zurückgebliebene Substanz wurde alsdann von neuem mit 10 ccm Essigsäure versetzt und in gleicher Weise behandelt; die hierbei noch zurückbleibende Fl. wurde schliefslich ebenfalls dekantiert und eingedampft und von dem Rückstand gleichfalls Gewicht und kritische Lösungstemperatur in A. und Essigsäure ermittelt. Die Resultate der Bestst. sind tabellarisch zusammengestellt und müssen im Original eingesehen werden. (Bull. de la Soc. chim. de Belgique **18**. 147—65. 25/7.) HENLE.

C. Hiegemann, *Über die Untersuchung von Leinölen des Handels.* Vf. polemisiert gegen zwei von THOMS u. FENDLER erstattete Gutachten. (FENDLER, Ber. Dtsch. pharm. Ges. **14**. 149; C. **1904**. I. 1623.) Er bestreitet aufs entschiedenste, dafs die ALLEN-THOMSONsche Methode der Best. des Unverseifbaren zu hohe Werte gibt. Die Behauptung FENDLERS, der unverseifbare Bestandteil der pflanzlichen Öle bestehe in der Hauptsache aus Phytosterin, ist für Leinöl schon aus dem Grunde nicht aufrecht zu erhalten, weil Phytosterin die Jodzahl 68,3 hat, FENDLER aber selbst für das Unverseifbare aus Leinöl Jodzahlen von 83—91 angibt. Ebenso kann unmöglich aus einer Erniedrigung der Jodzahl mit Sicherheit auf einen stattgehabten Zusatz von Mineralöl geschlossen werden, da eine solche Erniedrigung auch durch eine künstliche Ausscheidung von Eiweifsstoffen erreicht wird. Eine Erhöhung des Unverseifbaren durch Selbstoxydation ist sehr wohl möglich. Schliefslich erhöht sich das Unverseifbare, wie durch Verss. nachgewiesen wurde, wenn man frisches Leinöl mit Schleim schüttelt, wie solcher sich aus Leinöl absetzt. Vf. glaubt, die Erscheinungen, welche THOMS-FENDLER zu der Annahme eine Verfälschung veranlafst haben, auf durchaus einwandfreie Weise und ohne Voraussetzung einer Verfälschung erklärt zu haben. (Chem.-Ztg. **28**. 724—29. 3/8.) WOY.

P. Heermann, *Über Alkalinität der Seifen.* Vf. erwidert auf die Veröffentlichung von SCHMATOLLA (S. 480), dafs er niemals den Wert der Aussalzmethode zur summarischen Best. von NaOH + Na_2CO_3 bestritten habe. Wenn aber SCHMATOLLA weiter das Filtrat direkt mit Methylorange als Indikator titriert, ohne zuvor das Carbonat durch Chlorbarium auszufällen, so erhält er auch nur obige Summe, nicht aber NaOH allein. Vf. hat auch bei ziemlich stark wechselnden Konzen-

trationen mit der $BaCl_2$-Methode niemals beachtenswerte Schwankungen erhalten. (Chem.-Ztg. **28**. 702. 27/7.) Woy.

Ragnar Berg, *Die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen. Die Spaltung der Seifen.* Vf. vermifst in der Mitteilung von Schmatolla (S. 480) den Nachweis, dafs es sich bei der Störung der Titration wirklich um Carbonate handelt, durch quantitative Best. der CO_2. Dieselben Erscheinungen, die Schmatolla schildert, treten tatsächlich auch bei völliger Abwesenheit von CO_2 auf, wie Vf. an einem Beispiel mit Stearinsäure erweist. Aufserdem hat Schmatollas Versuchsanordnung den Fehler, dafs die Seifenlsg. nur sehr wenig A. enthält, während man Fettsäuren und Seifen in stark alkoh., mindestens 80%ig. Lsg. titrieren mufs. (Chem.-Ztg. **28**. 691. 20/7. [8/7.] Dresden.) Woy.

Otto Schmatolla, *Die Bestimmung des freien Alkalis in Seifen; die Spaltung der Seifen.* Vf. beantwortet die Einwände von Berg (s. vorsteh. Ref.) dahin, dafs die Verbb. zwischen Alkalicarbonaten und Fettsäuren als einfache Additionsprodd. aufzufassen seien, ähnlich den Rkk. zwischen basischem Eisenchlorid und Eiweifs, Pepton etc. oder Alkalicarbonaten u. arseniger S. Den von Berg vorgeschlagenen Experimentalvers. erklärt Vf. durch die umgekehrte, nicht hydrolytische Spaltung der Seifen, vgl. Chem.-Ztg. **28**. 212; C. **1904**. I. 1174. (Chem.-Ztg. **28**. 711. 27/7. [22/7.] Berlin.) Woy.

Ed. Ackermann, *Rechenapparat zur Bestimmung des Extrakt- und Alkoholgehaltes im Bier.* Man bestimmt die D^{15}. des Bieres auf 4 Decimalen genau und die Refraktion bei 17,5° mittels des Zeissschen Eintauchrefraktometers. Der App. besteht aus zwei konzentrisch zueinander drehbaren Scheiben, deren untere rechts und links Einteilungen trägt, welche die Refraktionswerte des Zeissschen Instrumentes darstellen. Zwischen diesen beiden befindet sich eine andere Teilung, die DD. darstellend. Die Angaben des App. sind in Übereinstimmung mit den offiziellen Methoden und geben die Extrakt- und Alkoholprozente auf 2 Decimalen an. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 92—94. 1/7. [14/5.*] Genf. Vortrag auf d. 3. Jahresversammlung d. Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker.) Woy.

C. Glücksmann, *Zur Kenntnis und Wertbestimmung des Tannins.* (Vgl. S. 265). Vf. hat eine Methode zur Wertbest. des Tannins auf dessen Eigenschaft gegründet, mit Formaldehyd ein unl. Kondensationsprod., das *Tannoform* (Merck, Jahresber. **1895**. 14; C. **96**. I. 560) zu bilden. Da jedoch nicht allein das chemisch reine Tannin, sondern auch die Beimengungen des Handelstannins, wie Pyrogallol und Phloroglucin, mit Formaldehyd unl. Kondensationsprodd. liefern, so kann das Tannoform kein einheitlicher Körper, sein und die Kondensationsmethode nur eine summarische quantitative Beurteilung des Handelstannins ermöglichen. Man löst ca. 2 g des Tannins in möglichst wenig W., versetzt die Lsg. mit einer Mischung von 30 ccm konz. HCl u. 15 ccm Formaldehydlsg., dampft die Fl. auf dem Wasserbad auf ca. 15 ccm ein, verd. den Rückstand mit 250 ccm dest. W., filtriert den Nd. auf einem Goochschen Porzellantiegel ab, wäscht mit dest. W. aus u. trocknet bei einer 95° nicht übersteigenden Temperatur. Gefunden wurden bei sechs verschiedenen Proben Handelstannin Formaldehydzahlen von 86,6—100,5 (Theorie: 101,8). Unter *Formaldehydzahl* versteht Vf. diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Gewichtsteile Kondensationsprod. aus 100 Tln. des käuflichen, lufttrocknen Tannins erhalten werden. Als zulässiges Minimum sollte nach Ansicht des Vfs. die Formaldehydzahl 95 gefordert werden. (Pharm. Post **37**. 429—30. 31/7.) Düsterbehn.

W. Esch, *Zur Berechnung von Kautschukanalysen.* Zur Berechnung des Kau-

tschukgehaltes hat HENRIQUES die Formel gegeben $x = \frac{100}{97{,}5}(\gamma\text{-}\delta\text{-}\varepsilon)$, worin γ die Prozentzahl des Rückstandes nach der Behandlung des Musters mit alkoh. Natronlauge (event. Ä. und k. Nitrobenzol), δ den Schwefelgehalt dieses Rückstandes, ausgedrückt in Prozenten der eingewogenen Substanz, ε den Aschengehalt dieses, ebenfalls in Prozenten der eingewogenen Substanz, bedeutet. Diese Formel gibt falsche Zahlen, sobald man nicht den Schwefelgehalt der Asche berücksichtigt. Es darf als δ nur der an Kautschuk gebundene Prozentsatz von Schwefel in Abzug gebracht werden. Auch das ε der Formel kann zu Fehlern Veranlassung geben, sobald in der Mineralsubstanz flüchtige Stoffe, wie CO_2, Hg enthalten sind. Als ε ist vielmehr der durch sorgfältige Einzelbestst. zu ermittelnde Mineralgehalt einzusetzen. Auch die HENRIQUESsche Formel für den Prozentgehalt an Faktisfettsäuren $y = 100 - (\alpha + \beta + x)$, worin α den Gesamtschwefel u. β die Gesamtasche bedeutet, fordert die gleiche Einschränkung. Unter Beibehaltung der HENRIQUESschen Formeln würden die Definitionen folgendermafsen zu ändern sein: α = Proz. Schwefel, gebunden an Kautschuk u. Faktis und ungebunden, β = Proz. Gesamtmineralien, γ = Proz. des Rückstandes nach der Extraktion der Faktis, Öle etc., δ = Prozentgehalt des an Kautschuk gebundenen Schwefels in γ, bezogen auf die eingewogene Substanz, ε = Mineraliengehalt in γ in Proz. der Einwagesubstanz. Bei k. vulkanisierten Proben und bei Abwesenheit von weifsem Faktis und bei einem Gehalte an Patentgummiabfällen ist sinngemäfs in α u. δ zu setzen Schwefel + Chlor statt Schwefel. (Chem.-Ztg. **28**. 664—65. 13/7.) WOY.

Alois Herzog, *Zur Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seide.* Natürliche und künstliche Seide (Chardonnetseide, „Glanzstoff", LEHNERsche Seide) lassen sich durch ihr verschiedenes Verhalten im polarisierten Lichte unterscheiden: die künstlichen Seiden zeigen Dichroismus, die natürliche Seide nicht. Die Unters. erfolgt in der Weise, dafs man die mit verschiedenen Farbstoffen auf dem Uhrglase gefärbten Faserproben unter einem mit NIKOLschem Prisma versehenen Mikroskop betrachtet. Beim Hin- und Herdrehen des gefärbten Präparats über dem Polarisator erkennt man den Dichroismus an der eintretenden Farbenänderung. Die deutlichsten Bilder erhält man bei in Kanadabalsam eingebetteten Präparaten. In nachstehender Tabelle ist unter „Basisfarbe" der Farbenton zu verstehen, wenn die Längsrichtung der Faser senkrecht zur Schwingungsrichtung des Polarisators steht; die „Achsenfarbe" gilt für die parallel gestellte Faser.

Färbung mit:	Basisfarbe	Achsenfarbe
Kongorot	blafsrot (fast farblos)	dunkelrot
Safranin	gelbrot	violettrot
Benzobraun	braungelb	braun
Bismarckbraun	do.	do.
Kongorubin	hellrotviolett	dunkelrotviolett
Methylenblau	hellblau	blau
Benzoazurin	rotviolett	blauviolett

Wird über dem Polarisator ein unter 45° orientiertes Gipsblättchen „Rot dritter Ordnung" eingesetzt, so beobachtet man folgenden Dichroismus:

Färbung mit:	Basisfarbe	Achsenfarbe
Kongorot	schmutziggelb-grünlich	violettrot
Methylenblau	grünstichiges Blau	rotstichiges Violett
Benzoazurin	grün	rotviolett

(Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 259—60. 15/7.) PRAGER.

Technische Chemie.

A. Mc Gill, *Die Verbesserung von Kesselspeisewasser.* In Forts. der vor kurzem (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 351; C. **1904**. I. 1675) veröffentlichten Arbeit werden eine Reihe spezieller Fragen besprochen, welche die Analyse und Reinigung des Kesselspeisewassers betreffen. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 516—22. 31/5. [24/3.*].) HENLE.

H. Heraeus, *Über Quarzglas.* Vf. bespricht die physikalischen und chemischen Eigenschaften des bei etwa 2000° aus Bergkristall hergestellten reinen Quarzglases. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 277—80. 26/6. Hanau. Vortrag auf dem 5. internat. Kongreſs f. angew. Chemie in Berlin.) WOY.

A. Granger, *Das Glas. Seine chemische Natur. Seine Eigenschaften.* Bericht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von der Zus., Konstitution, Natur und den Eigenschaften des Glases. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. I—XIX. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Heineke, *Die Zusammensetzung einiger keramischer Massen.* Die keramischen MM. haben die allgemeine Zus. Al_2O_3, $2SiO_2$, $2H_2O$ + Al_2O_3, K_2O, $6SiO_2$ + SiO_2, sie bestehen aus Kaolin, Feldspat und Quarz. Diese 3 Faktoren wechseln innerhalb der Grenzen, welche etwa durch die Zus. der M. des Hartporzellans der Berliner Königl. Manufaktur (55 Kaolin, 22,5 Feldspat, 22,5 Quarz) und der M. des Segerporzellans (25 Kaolin, 30 Feldspat, 45 Quarz) bezeichnet werden. Im alten Nymphenburger Porzellan war Kalk das einzige Flufsmittel. Die erstgenannte M. entspricht der Formel $R_2O \cdot 6{,}3\,Al_2O_3 \cdot 25{,}97\,SiO_2$, die zweite der Formel $R_2O \cdot 2{,}75\,Al_2O_3 \cdot 23{,}5\,SiO_2$. Vf. berichtet über seine Verss., den Feldspat durch andere Stoffe zu ersetzen. Marmor gab ganz unbefriedigende Resultate. Auch ein Silikat vom Typus $K_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$ versagte, da es beim Verreiben mit W. leicht zersetzlich war. Bessere, aber doch nicht befriedigende Resultate gab ein Silikat vom Typus $K_2O \cdot CaO \cdot 9\,SiO_2$. Sehr gut brauchbar erwiesen sich dagegen Silikate vom Typus $K_2O \cdot 2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 18\,SiO_2$ und $K_2O \cdot 3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 24\,SiO_2$. Mit ihrer Hilfe wurden die Massen: I. $R_2O \cdot 24\,Al_2O_3 \cdot 16\,SiO_2$, II. $R_2O \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 18\,SiO_2$ und III. $R_2O \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 21\,SiO_2$ hergestellt, und zwar mit Zettlitzer Kaolin. Die Masse I. gibt bei Segerkegel 8 ein gutes, durchscheinendes Porzellan, das zur Ausschmückung mit Unterglasurfarben, wie sie bei Fayencen üblich sind, sehr geeignet ist. Die Massen II. und III. vertragen nach dem Brande bei Segerkegel 9 und 10 Bleialuminatglasuren, die beim F. des Silbers gebrannt sind, und nehmen Zwischenglasurfarben an. Aus ihnen hergestellte Gefäfse halten lange Zeit Segerkegel 15 u. 16 aus, ohne in ihrer Form zu leiden. Eine M. der Formel $R_2O \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 24\,SiO_2$ hielt Borax- und Alkaliglasuren aus, wurde bei Kegel 12 gebrannt sehr durchscheinend und schmolz im Grofsfeuer des Porzellanofens zu einer weifsen Emaille. Die bisher erzielten Resultate muntern zu weiteren Verss. in gleicher Richtung an. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 269—71. 21/6. Berlin. Königl. Por-

zellanmanufaktur. Vortrag auf dem 5. internat. Kongreſs f. angew. Chemie in Berlin.) WOY.

Georges Vogt, *Titansäure, ein häufiger Bestandteil der Tone.* In den meisten Tonanalysen wird der Titansäure keine Erwähnung getan, trotzdem schon lange bekannt ist, daſs TiO_2 ein regelmäſsiger Bestandteil der meisten Tone ist. 37 in Sèvres daraufhin untersuchte Tone enthielten sämtlich TiO_2, und zwar 0,16—2,08%, 23 Proben hatten über 1%. Da TiO_2 als Flufsmittel wirkt, ferner auf die Farben beim Brennen von groſsem Einfluſs sein dürfte, so wäre es wünschenwert, daſs bei Tonanalysen fortan auch TiO_2 stets bestimmt wird. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 271—72. 26/6. Sèvres, Staatsmanufaktur. Vortrag auf dem 5. intern. Kongreſs f. angew. Chemie in Berlin.) WOY.

Georges Vogt, *Über den Einfluſs der Temperatur des Brandes auf die Eigenschaften des Porzellans.* Porzellanmassen mit wenig Kaolin, etwa 35—40%, wie die sog. neue M. von Sèvres, zeigen bei erhöhter Brandtemperatur in auffälliger Weise eine Verminderung der Ausdehnbarkeit. Die genannte, mit 40% Kaolin hergestellte M. hat dank ihrer groſsen Ausdehnbarkeit bei 1300° alle Eigenschaften orientalischer Porzellane. Bei 1400° verliert sie die Eigenschaften unter Verminderung des Ausdehnungskoeffizienten und gleicht der alten harten Sèvresm., die 65% Kaolin enthält. Zur Beurteilung der Eigenschaften eines Porzellans ist daher nicht nur Kenntnis ihrer Zus., sondern auch ihrer Brenntemperatur nötig. Hierauf beruht auch der groſse Unterschied des Porzellans von Limoges u. der chinesischen Porzellane, die beide aus M. fast völlig gleicher chemischer Zus. hergestellt werden, hinsichtlich ihrer Dekorationsfähigkeiten. Die alte harte Sèvresm. hat die Zus. 8,31 SiO_2, 2,63 Al_2O_3, 0,668 CaO, 0,131 K_2O, 0,201 Na_2O, die neue M. die Zus. 14 SiO_2, 2,72 Al_2O_3, 0,192 BaO, 0,321 K_2O, 0,480 Na_2O. Die zweite M. unterscheidet sich somit von der ersten im wesentlichen nur durch einen Mehrgehalt von 5,7 SiO_2. Vf. vermischte 76,6 Teile der alten M. mit 23,4 Teilen Quarz. Diese M. wurde einerseits mit einer Glasur 4 SiO_2, 0,5 Al_2O_3, 0,7 CaO, 0,4 K_2O bei 1300° im Oxydationsraume, andererseits mit der alten, ausschliefslich aus Pegmatit (70 Feldspat, 30 Quarz) hergestellten Glasur bei 1400° im Reduktionsraume gebrannt. Man erhielt zwei tadellose, aber ganz verschiedene Porzellane. Durch Änderung der Brenntemperatur wird man dem Porzellan bestimmte Eigenschaften erteilen können. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 272—74. 26/6. Sèvres. Vortrag auf dem 5. internat. Kongreſs f. angew. Chemie in Berlin.) WOY.

Max Buchner, *Über eine neue keramische Masse.* Die M. wird dadurch hergestellt, daſs der gewöhnlichen Steinzeugmasse der bei dem GOLDSCHMIDTschen Thermitverf. abfallende Korund, nahezu reines Al_2O_3, in einem gewissen Mengenverhältnis beigemischt wird. Das Brennprod. ist säurefest u. gegenüber schroffem Temperaturwechsel beständig. Die M. ist volumenbeständig und schwindet beim Brennen nicht. Vf. bespricht Eigenschaften und Verwendungsweise der aus dieser neuen M. hergestellten Prodd. (Z. f. angew. Ch. **17**. 985—88. 15/7. Mannheim. Vortrag, gehalten bei der Besichtigung der Deutschen Steinzeugwarenfabrik Friedrichsfeld durch die Teilnehmer der Hauptversammlung zu Mannheim.) WOY.

H. Wedding, *Chemie des Eisenhüttenwesens.* Bericht über die bisherigen Fortschritte des 20. Jahrhunderts. (Chem.-Ztg. **28**. 660—63. 13/7.) WOY.

Zaffiro Pozzi, *Die Zinkerze in den bergamäischen Voralpen. Ihre Extraktion und die Prüfung einiger Bearbeitungsmethoden derselben.* Vf. beschreibt die Zink-

lager in den bergamäischen Voralpen, gibt ihre Zus. an und empfiehlt ihre Verarbeitung zu *Zinkweiſs* durch Behandlung der Erze (ZnO) mit Kalkmilch. (L'Industria Chimica **6**. 189—92. 1/7. und 205—9. 16/7. Pavia. Univ.-Lab. f. angew. Chemie.) ROTH-Breslau.

B. Neumann, *Edelmetallgewinnung am Oberrhein in früherer Zeit.* Vf. bespricht die frühere Gewinnung von Hg, Ag und Au am Oberrhein, namentlich der Goldproduktion eingehendere historische Angaben widmend. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1009—13. 22/7. [27/5.*] Darmstadt. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Mannheim.) WOY.

H. Hanow, *Spiritus- und Preſshefefabrikation.* Bericht über Fortschritte des Jahres 1903. (Chem.-Ztg. **28**. 681—86. 20/7.) WOY.

Ch. H. Stevenson, *Walöl.* Die Arbeit enthält einen Überblick über Walfischfang, die Fettausbeute bei den verschiedenen Walfischen und die Verarbeitung der gewonnenen Öle. *Walfischtran* zeigt D^{15}. 0,925—0,927, *Finnfischtran* 0,915—0,920. Den Schluſs der Arbeit bilden Tabellen über die Produktion von Walöl u. Waltran in den Vereinigten Staaten von Amerika, sowie über die Preislage dieser Öle in den letzten 40 Jahren. (Seifensiederzeitung **31**. 513—14. 29/6. 557—58. 13/7. und 590—92. 27/7.) ROTH-Breslau.

Richard Möhlau und **Franz Steimmig**, *Über neue Beziehungen der Beizenfarbstoffe zu ihren Befestigungsmitteln auf der Faser.* Die Unters. bezweckte, die Bedeutung festzustellen, welche die Anwesenheit von Protoxyden (CaO, SrO, BaO, MgO) neben den Sesquioxyden (Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3) bei der Fixierung von Beizenfarbstoffen (z. B. Alizarin) auf Baumwolle und Wolle hat.

I. Beizfärbungen auf Baumwolle. Bei der mit Tonerde gebeizten Baumwolle ergab sich folgendes: 1. Bezüglich der Intensität der Färbung kommen in erster Linie die Tonerde-Kalklacke, in zweiter die Tonerde-Strontian-, in dritter die Tonerde-Magnesia- und Tonerde-Barytlacke. 2. Bezüglich der Echtheit zeigen die Tonerde-Kalklacke gegenüber sd. W. und sd. Seifenlösung die gröſste Widerstandsfähigkeit. Etwas weniger beständig sind die Al-Sr-Lacke, durchaus unbeständig die Al-Ba- und Al-Mg-Lacke. Bei eisengebeizter Baumwolle lieferte nur der Kalk eine violette Färbung. Sr-, Ba-, Mg-Salz lieferten denselben rotbraunen Ton, welchen Eisenbeize bei Abwesenheit von Protoxyden mit Alizarin gibt. Umgekehrt ergaben auf chromgebeizter Baumwolle sämtliche in Ggw. von CaO, SrO, BaO, MgO erzeugten Färbungen ein kräftiges Braunrot, während die einfache Chromfärbung einen lichteren Ton zeigte.

II. Beizfärbungen auf Wolle. Die Ausfärbung auf Tonerdebeize in dest. W. ist rein gelb u. nur als mechanische Anfärbung der Wolle zu betrachten. Ein brauchbarer Lack auf Tonerde wird nur bei Ggw. von CaO erzeugt, denn SrO bewirkt die B. eines ungleichmäſsigen gelbroten, BaO die eines intensiven rötlichgelben Lackes. Der bei Ggw. von MgO erhaltene Lack steht zwischen denjenigen mit SrO und BaO. Die Ausfärbungen auf eisengebeizter Wolle zeigten, daſs die Anwesenheit eines Protoxyds entgegen der bisherigen Annahme notwendig ist; MgO erzeugt ein kräftiges und gleichmäſsiges Violett, CaO ein unegales Violett, BaO erzeugt nur einen bräunlichen, SrO einen bräunlichen, violettstichigen Ton. Ohne Protoxyd wird ein Ledergelb erhalten, das beim Seifen rötlich wird. Auch bei chromierter Wolle ist die Anwesenheit eines Protoxyds von erheblichem Einfluſs. Der einfache Chromalizarinlack ist bräunlich-ziegelrot, der Chrom-Kalklack ist dunkelbraunrot, der Chrom-Barytlack von derselben Färbung, aber viel

heller, während die Chrom-Strontian- und Chrom-Magnesialacke gleichwertig in der Mitte stehen. Immerhin unterscheidet sich die Chrombeize doch wesentlich von der Fe- und Al-Beize insofern, als auf ihr auch ohne Protoxyd ein wirklicher Lack zu Stande kommt, der sogar die Lacke der Doppelbeizen an Schönheit übertrifft.

Die Verss. ergeben, dafs der Ersatz des Kalkes bei den Ausfärbungen von tonerdegebeizter Wolle und Baumwolle, eisengebeizter Wolle u. Baumwolle und chromgebeizter Wolle mit Alizarin durch die anderen Oxyde der Kalkgruppe nicht ohne weiteres zulässig ist, vielmehr die Tiefe u. Echtheit der Doppellacke im Sinne des periodischen Systems mit steigendem Molekulargewichte des Protoxyds abnimmt, wobei man dem Magnesiumoxyd eine Sonderstellung einräumen mufs.

Da sich andere Beizfarbstoffe dem Alizarin analog verhalten, darf obige Regel allgemein gelten. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 273—76. 1/8. Dresden. Techn. Hochschule.) PRAGER.

Frédéric Reverdin, *Übersicht der neuen Farbstoffe mit Bezug auf ihre Anwendung in der Färberei.* Fortsetzung von C. **1904**. I. 1377. (Mon. scient. [4] **18**. II. 566—73. August.) PRAGER.

Walter Lippert, *Über Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen.* (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 147—49. Juli und 164 bis 167. August.) ROTH-Breslau.

A. u. L. Lumière u. **A. Seyewetz**, *Der Einfluſs der Art des Entwicklers auf die Korngröfse des reduzierten Silbers.* Die Korngröfse des reduzierten Silbers ist bei den gewöhnlichen Entwicklern von bemerkenswerter Gleichheit. Auf sie scheinen Temperatur und Konzentration des Entwicklers, sowie die Dauer der Einwirkung ohne Einfluſs zu sein. Ein Überschuſs von Alkali oder Alkalibromiden scheint das Korn ein klein wenig zu vergröfsern, Überlichtung es zu verkleinern. Nur p-Phenylendiamin und o-Aminophenol mit Na-Sulfit geben ein sehr erheblich feineres Korn. Die Farbe des reduzierten Silbers scheint mit der Korngröfse in Beziehung zu stehen; sie wird bei feinster Ausscheidung grauviolett.

Vff. unterscheiden nach der Gröfse des gebildeten Silberkorns 4 Klassen von Entwicklern. Das feinste Korn bringen die oben genannten 2 Körper mit Na-Sulfit allein angewendet hervor. Die 2. Klasse bilden die gleichen Stoffe bei weiterer Zugabe von klein wenig Alkalicarbonat. In die 3. Klasse fallen p-Aminophenol mit Na-Sulfit allein, Metochinon mit Na-Sulfit, mit oder ohne Aceton, p-Phenylendiamin mit Na-Sulfit u. der gewöhnlichen Menge Na-Carbonat, die Metol-Ikonogen- u. Ortolentwickler. In die 4. Klasse sind zu rechnen Hydrochinon-Metol, Hydramin, p-Aminophenol, Hydrochinon, Pyrogallussäure, Edinol, Diaminophenol auch in Ggw. von Na-Disulfit. Vff. geben Rezepte der einzelnen Entwickler und Mikrophotographien, welche die Korngröfse der 4 Klassen vorführen. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 282—86. 26/6. Lyon.) WOY.

Wilton G. Berry, *Identifizierung von Guttapercha und verwandten Gummiarten mit Hilfe ihrer Harze.* Es werden SZ. und EZ. einer Reihe von Harzen angegeben, die durch Extraktion von Guttapercha und ähnlichen Gummiarten mit sd. absol. A. gewonnen wurden. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 529—30. 31/5. [22/4.*]. HENLE.

Edmund Thiele, *Kunstseide.* Vf. berichtet über Neuerungen auf dem Gebiete der Kunstseideherst. aus den Jahren 1902—1903. (Chem.-Ztg. **28**. 715—21. 30/7.) WOY.

Ferdinand Jean, *Ein schwarzer, gegen Säuren und Alkalien unempfindlicher Anstrich für Laboratoriumstische.* Vf. hat das folgende Rezept von NIHOUL erhalten. Man bereite eine Lsg. von 150 g salzsaurem Anilin zum Liter, ferner eine solche von 86 g Kupferchlorid, 77 g Kaliumchlorat, 33 g Salmiak in 1 l W. Man streicht das Holz erst mit der ersten, am folgenden Tage mit der zweiten Lsg. u. wiederholt das Verf. dreimal. Nach 8 Tagen gibt man noch einen Leinölanstrich. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 258. 15/9.) WOY.

W. Ogloblin, *Anilintoluidinöle aus kaukasischer Naphta.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 680—711. — C. **1904**. II. 270.) DAUGE.

E. Bergmann und **A. Junk**, *Zur Prüfung der Stabilität von Nitrozellulose.* Vff. haben einen App. gebaut, der sich seit 6 Jahren in den Schiefswollbetrieben der preufsischen Heerverwaltung bewährt hat. Ein kupferner Kessel von 35 cm Breite, 10 cm Tiefe und 25 cm Höhe wird mit 200 ccm Amylalkohol beschickt und durch einen aufschraubbaren Deckel luftdicht verschlossen. Der Deckel trägt, eingeschraubt und gut verlötet, 10 aus starkem Messing gezogene Röhren von 20 cm Länge für die die Nitrozellulose aufnehmenden Glasröhren, aufserdem ein dünneres Rohr für das Thermometer und einen metallenen Kugelkühler. Der App. wird konstant auf 132° gehalten. Die Einsatzröhren, welche zur Aufnahme der Nitrozellulose dienen, sind starkwandige, unten zugeschmolzene Glasröhren von 35 cm Länge und 20 mm lichter Weite. Sie sind mit einer 50 ccm-Marke versehen. Der Absorptionsapp. besteht aus einem Glasbecher von 100 mm Höhe und 30 mm lichter Weite, durch dessen Boden ein Glasrohr geht, welches sich unten zu einem in das Erhitzungsrohr eingeschliffenen Stopfen erweitert. Über das Rohr im Inneren des Glasbechers ist ein kleines, in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen gestülpt. Der Becher wird zur Hälfte mit W. gefüllt. Oder man verwendet als Aufsatz einen Kugelapp. besonderer Bauart. Zur Prüfung darf nur gut, zweckmäfsig in w. Luftstrom bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknete Nitrozellulose verwendet werden, die nicht mehr als 1% Feuchtigkeit enthalten darf. 2 g Nitrozellulose werden mittels eines Metalltrichters in das Erhitzungsrohr gebracht. Der eingeschliffene Stopfen des Aufsatzes, sorgfältig gefettet, in das Einsatzrohr gesetzt, der Becher zur Hälfte mit W. gefüllt und das Rohr mit Aufsatz in den zuvor auf 132° angeheizten App. gebracht. Der ganze App. wird zur gröfseren Sicherheit in ein Gehäuse eingestellt. Nach einer bestimmten Zeit (bei der Abnahmeunters. von Schiefswolle zwei Stunden) werden die Röhren aus dem App. herausgenommen. Infolge der Abkühlung steigt das W. aus dem Aufsatz in das Innere und durchtränkt die Schiefswolle. Hierauf wird bei gleichzeitigem Ausspülen des Aufsatzes bis zur Marke aufgefüllt und kräftig durchgeschüttelt. Der Röhreninhalt wird durch ein trockenes Filter in ein Kölbchen filtriert. Mit 25 ccm des Filtrats wird dann nach vorherigem Zusatz von 1 ccm $^1/_2$-n. Kaliumpermanganat die N-Best. nach der Methode von SCHULZE-TIEMANN (SCHLOESING) ausgeführt. Hierbei benutzt man zum Auffangen des Gases zweckmäfsig ein Mefsrohr, dessen oberer Teil (10 ccm) einen geringeren Durchmesser hat, so dafs mit Genauigkeit Zehntel Kubikzentimeter abgelesen werden können.

Von einer guten Schiefswolle darf 1 g bei zweistündigem Erhitzen nicht mehr als 2,5 ccm Stickoxyd abspalten. Besondere Verss. haben gezeigt, dafs eine Schiefswolle, welche nicht mehr als 2,5 ccm Stickoxyd (Kollodiumwolle 2 ccm) pro Gramm bei zweistündigem Erhitzen abspaltet, durch weitere heifse Wasserwäschen keine wesentliche Verbesserung mehr erfährt, also den höchsten Grad der Beständigkeit aufweist. Die zu prüfende Probe mufs getrocknet sein, weil Wasserdampf zersetzungsbeschleunigend wirkt. Bei etwa 3% W. bilden sich im kälteren Teile der

Erhitzungsröhrchen Tropfen, die beim Herunterfallen auf die erhitzte Schiefswolle Explosionen veranlassen. Bei einer schlechten Schiefswolle wirkt ein Sodazusatz verzögernd auf die Zers. ein, bei einer guten oder einer nahezu stabilen dagegen nicht oder nur wenig, es wurde sogar eine geringe Beschleunigung der Zers. beobachtet, $CaCO_3$ wirkt nur wenig die Zers. verzögernd, ebenso Sublimat. A. übt zwar eine geringe zersetzungsverzögernde Wirkung bei der Prüfung mittels der Stickoxydabspaltungsmethode aus, durch die Behandlung mit A. findet aber auch eine Reinigung der Nitrozellulose durch Entfernung unstabiler Prodd. statt. Die Prüfung älterer, aus den 70er und 80er Jahren stammender Schiefswollproben zeigte, dafs diese noch jetzt den Anforderungen, welche man an eine gute Schiefswolle stellen mufs, genügen, aber eine Beurteilung der Stabilität der Schiefswollen auf Grund der Ergebnisse der Jodzinkstärkeprüfung nicht möglich ist. Nach zweistündigem Erhitzen bei 132° nimmt die Löslichkeit der Schiefswollen in Ä.-A. wesentlich zu. Die Abspaltung der Stickoxyde schreitet mit der Zunahme der Zeit allmählich fort, ohne dafs sich im Verlauf von 5 Stunden ein Sprung in der Zers. bemerkbar macht. (Z. f. angew. Ch. 17. 982—85. 15/7. 1018—23. 22/7. 1074—77. 29/7. Berlin. Kgl. Militärversuchsamt.) Woy.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 8a. Nr. 153146 vom 10/9. 1901. [8/7. 1904].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Weifs- und Buntreserven auf pflanzlichen Gespinsten oder Geweben für Farbstoffe, besonders Schwefelfarben.* Es war bisher nicht möglich, bei Verwendung von Farbstoffen, die in alkal. Flotte gefärbt werden, insbesondere bei Schwefelfarbstoffen, Weifs- u. Bunteffekte zu erzielen, da diese Farbstoffe keine genügende Ätzbarkeit besafsen; auch der Aufdruck von Reserven führte nicht zum Ziel, da deren Beständigkeit in der stark alkal. Flotte ungenügend war. Dies geschieht nun, wenn man eine geeignete Reserve aufdruckt, welche Salze von Metallen, wie Aluminium, Blei, Kupfer, Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt, Zink oder Mangan, enthält, sodann trocknet, daraufhin mit Lsgg. von kohlensaurem Alkali, Ätzalkalien oder anderen alkal. wirkenden Salzen mit oder ohne Zusatz der betreffenden Farbstoffe behandelt (geflatscht), alsdann scharf trocknet und schliefslich in der üblichen Weise ausfärbt. Wichtig ist, dafs nach der Behandlung mit den genannten alkal. Lsgg. scharf getrocknet wird. Denn wollte man die mit dem Reservepapp bedruckten Gewebe direkt in die stark alkal. Flotte einbringen, so würde der Aufdruck mehr oder weniger aufgeweicht u. abgezogen werden, so dafs es unmöglich wäre, gute *Weifseffekte* zu erzielen. *Bunteffekte* werden nach diesem Verf. erzielt, wenn nach dem Ausfärben eine Passage durch Bichromatlsg. erfolgt. Analog verfährt man, wenn nach dem Ausfärben mit dem Schwefelfarbstoff mit *Indigo* übersetzt, oder wenn umgekehrt auf einen Grund von Indigo mit Schwefelfarbstoffen überfärbt werden soll. Das Färben mit Indigo kann dann auf der Kontinueküpe vorgenommen werden.

Kl. 10c. Nr. 153147 vom 16/12. 1900. [5/7. 1904].

H. Krupp, Hannover, u. **G. Heine**, Imbs (Norwegen), *Verfahren zum ununterbrochenen Gewinnen von Torf aus dem Moor.* Um auch aus Torfmoor, das als ge-

wachsene Wand steht u. nicht schlammig ist, Torf durch Pumpen herausbefördern zu können, wird nun ein *Centrifugalpumpenbagger* benutzt, durch dessen Schneiden der Torf von der Wand abgetrennt und durch dessen Pumpe emporbefördert wird.

Kl. 12h. Nr. 153036 vom 24/6. 1902. [23/7. 1904].

Société anonyme l'oxyhydrique, Brüssel, *Elektrolytischer Apparat mit getrennten, aus zweimal rechtwinklig umgebogenen Blechen gebildeten Anoden- und Kathodenzellen.* Bei diesem elektrolytischen App. liegen die Elektroden in getrennten Anoden- und Kathodenzellen eines Gefäßes, welches sich innerhalb eines äußeren Behälters in den Elektrolyten eingetaucht befindet. Die Zellen des App. sind unten in ihrer ganzen Länge offen und stehen hier miteinander durch die elektrolytische Fl. hindurch in Verb. Oben sind sie nur an einem Ende offen und stehen durch diese Öffnungen wechselweise mit der einen oder der anderen von zwei getrennten Gassammelkammern in Verb. Die Herst. der Zellen geschieht nun, wie im allgemeinen bekannt ist, durch Einschneiden u. Umbiegen von Blechwänden, und zwar werden die Zellen des einen Elektrodenpoles ohne Lötung aus umgebogenen und oben bis zur Hälfte aufgeschnittenen Blechen, die des anderen Elektrodenpoles je durch die Zwischenräume zwischen zwei benachbarten Zellen des ersten Poles hergestellt, indem diese Zwischenräume auf die Hälfte ihrer Länge durch zwei nach rechts und links umgebogene, je miteinander zusammengelötete, längliche Lappen der beiden benachbarten Bleche nach oben abgeschlossen werden. Die Lötung erfolgt also auf einer wagerechten, schmalen Deckelfläche, und alle Lötstellen zusammen kommen immer nur entweder unter die Kathoden- oder Anodenglocke zu liegen. Abgesehen davon, daß diese Art der Lötung leicht sorgfältig auszuführen ist, da die schmalen, kleinflächigen Blechlappen beim Erhitzen sich nur wenig oder gar nicht werfen können, so kann beim Schadhaftwerden einer Lötstelle dadurch, daß Anoden- oder Kathodengas in die gegenpolige Glocke gelangt, infolge des Überschusses des Hauptgases ein explosibles Gemenge nicht entstehen. Außerdem hat man es in der Hand, das Gas, auf dessen Reinheit Wert gelegt wird, dadurch vor Verunreinigung durch das andere Gas zu schützen, daß man es mit Hilfe geeigneter Strom- und Elektrodenschaltung sich in den Zellen entwickeln läßt, die ohne Lötung gebildet sind.

Kl. 12h. Nr. 153738 vom 7/6. 1902. [1/8. 1904].

Charles Martin Hall, Niagara-Falls (V. St. A.), *Verfahren zum Brennen von Körpern aus Kohle mit Hilfe des elektrischen Stromes.* Zum Brennen von der Elektrotechnik dienenden Körpern aus Kohle mittels des elektrischen Stromes werden die aus der Kohlenmasse geformten Körper unmittelbar, ohne Zwischenschaltung einer Isolierschicht, um einen einen elektrischen Widerstand bietenden Kern angeordnet, aber gegen ihre sonstige Umgebung und ihre Auflage derart isoliert, daß ein durch den Widerstand geleiteter Strom im wesentlichen nur diesen durchläuft, und eine gleichmäßige Erhitzung der Kohlenkörper nur durch unmittelbare Wärmeabgabe des Kernes stattfindet. Hierbei können die zu brennenden Kohlenkörper im Brennofen in solcher Weise angeordnet werden, daß die dem Kern anliegenden Kohlenkörper außen von einer Schicht anderer Kohlenkörper umgeben werden, welche durch die von den ersteren abgegebene Wärme vorgebrannt werden.

Kl. 12i. Nr. 153859 vom 22/3. 1903. [25/7. 1904].

Siemens & Halske, A.-G., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von halogensauren Salzen durch Elektrolyse von Halogensalzlösungen.* Zwecks Erhöhung der Ausbeute an halogensauren Salzen (Halogenaten) sollen nun dem Elektrolyten *Fluorverbb.*, insbesondere *Flußsäure*, zugesetzt werden. Dabei soll das durch den elektrischen

Strom ausgeschiedene Fluor unmittelbar im statu nascendi das W. unter Entbindung von Sauerstoff zersetzen, welcher seinerseits, da er unter hohem Bindungspotential (höher als 1,67 Volt) entsteht, die Halogensalze unmittelbar, ohne B. von Hypohalogeniten, zu Halogenaten oxydiert. Diese werden nun durch den an der Kathode sich entwickelnden Wasserstoff nicht mehr in einem für die Praxis in Betracht kommenden Mafse reduziert, und die bei anderen Verff. erforderlichen Vorsichtsmafsregeln zur Verhütung der reduzierenden Wirkung kommen ganz in Wegfall.

Kl. 12r. Nr. 153322 vom 5/5. 1903. [25/7. 1904].

C. Weyl, Mannheim, *Verfahren zur Destillation von Steinkohlenteer unter Anwendung von hohem Vakuum in Destillationsapparaten mit Innenheizung.* Um die Verkokung des Teers möglichst zu vermeiden, ferner um bei hohem Vakuum arbeiten zu können, ohne eine Deformierung des Destillationsgefäfses befürchten zu müssen, u. um auf diese Weise die Dest. möglichst zu beschleunigen, wird die Dest. in einem mit Vorfeuerung versehenen, im wesentlichen an sich bekannten, liegenden, zylindrischen Kessel mit einer grofsen Anzahl eingezogener dünner Heizröhren derart ausgeführt, dafs die Heizröhren stets von Teer umgeben sind.

Kl. 21f. Nr. 153329 vom 15/7. 1902. [7/7. 1904].

Albert Lang, Karlsruhe, *Verfahren zur Herstellung mit Osmium überzogener oder imprägnierter Glühkörper für elektrische Glühlampen.* Um einen homogenen *Osmiumüberzug* auf irgend einen Körper als Seele zu erzeugen oder eine gleichmäfsige Imprägnierung mit metallischem Osminen zu erzielen, wird die schon lange in der mikroskopischen Technik bekannte Eigenschaft des *Osmiumtetroxyds*, durch organische Stoffe, z. B. Öle, Fette u. dergl. sehr rasch reduziert zu werden, wobei sich metallisches Osmium in den Geweben etc. niederschlägt, benutzt. Zur Herst. von Glühkörpern überzieht man daher einen Körper aus nicht leitenden oder erst bei hoher Temperatur leitenden Stoffen mit einer Schicht eines Öles, z. B. *Origanumöl, Nelkenöl* oder mit einem *Fett* mit niedrigem F. oder mit *Paraffin* niedrigsten F. oder tränkt einen Körper damit, je nachdem man einen mit Osmium überzogenen oder imprägnierten Körper herstellen will und legt ihn dann in eine Lsg. des Osmiumtetroxyds. Das letztere wird rasch reduziert, und das metallische Osmium schlägt sich auf oder in den Körper nieder. Die organischen Substanzen werden darauf durch Verdampfen im luftleeren Raum oder in sauerstoffloser Atmosphäre entfernt. Durch das Durchleiten des Stromes wird die Verschmelzung, bezw. das Zusammensintern der Osmiumteilchen noch vollständiger, so dafs ein zusammenhängender, gleichmäfsiger Überzug oder eine gleichmäfsige Imprägnierung erhalten wird. Die Dicke der Schicht kann durch wiederholtes Eintauchen in die organischen Substanzen oder durch Anwendung dickerer Überzüge aus den organischen Stoffen und längeres Einwirken der *Osmiumsäurelsg.* verstärkt werden.

Kl. 22a. Nr. 153297 vom 20/1. 1903. [23/7. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung beizenziehender o-Oxyazofarbstoffe.* Neue beizenziehende o-Oxyazofarbstoffe, deren Chromlacke eine violett- bis blauschwarze Färbung zeigen und vorzügliche Echtheitseigenschaften aufweisen, während die Kupferlacke zum Teil von schöner blauroter Nuance, klarer Übersicht und von guter Seif- und Lichtechtheit sind, werden erhalten, wenn man das 6-Nitro-4-chlor-2-diazophenol mit *Naphtolsulfosäuren*, die *β-Naphtoldisulfosäuren R* ausgenommen, vorteilhaft in alkal. Lsg. vereinigt. Die neuen Farbstoffe aus *6-Nitro-4-chlor-2-aminophenol* haben vor den entsprechenden bekannten Kombinationen aus analog konstituierten Nitroaminophenolderivaten, z. B. denen aus 6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfosäure oder 5-Nitro-3

amino-4-kresol, den wesentlichen Vorteil einer blaueren Nuance ihrer Chromlacke voraus.

Kl. 22a. Nr. 153298 vom 6/6. 1903. [25/7. 1904].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines o-Oxyazofarbstoffes aus 2,4-Dichlor-1-naphtylaminsulfosäure.* Die in üblicher Weise dargestellte Diazoverb. der bisher nicht bekannten *2,4-Dichlor-1-naphtylaminmonosulfosäure*, welche durch Einw. rauchender Schwefelsäure aus der Acetylverb. des *2,4-Dichlor-1-naphtylamins* erhalten wird, gibt z. B. mit sodaalkalischer Resorcinlsg. einen gelblichroten Azofarbstoff. Behandelt man jedoch die so dargestellte Diazoverb. vor der Kuppelung mit mineralsäurebindenden Mitteln, wie Acetaten oder Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien, so liefert dieselbe mit Resorcin nicht mehr einen gelblichroten, sondern einen tiefvioletten Farbstoff. Mit β-Naphtol gibt die ursprüngliche Diazoverb. einen roten Farbstoff, während nach der Behandlung mit mineralsäurebindenden Mitteln ein mit leuchtend blauer Farbe in W. l., Wolle in braunvioletten Tönen anfärbender Farbstoff entsteht, dessen Darst. Gegenstand des Patents ist. Behandelt man die so erhältlichen Färbungen mit Chromaten, bezw. Gemischen von Chromaten und Chromsalzen, so geht die braunviolette Nuance derselben in ein tiefes Blauschwarz mit schönem blauen Überschein über, und diese Färbungen sind von hervorragender Wasch-, Walk-, Potting- und Lichtechtheit. Die Eigenschaft der Chromierfähigkeit, sowie das Verhalten des β-Naphtolfarbstoffs selbst gegen SS. und Alkalien lassen darauf schliefsen, dafs durch die Behandlung der Diazoverb. mit Acetaten etc. das in der o-Stellung zur Diazogruppe vorhandene Chloratom gegen Hydroxyl ausgetauscht ist. Anstatt die Diazoverb. mit mineralsäurebindenden Mitteln zu behandeln, kann auch der Austausch des Chlors dadurch bewirkt werden, dafs man die wss. Suspension der Aminosäure mit Natriumnitrit bei Abwesenheit von Mineralsäure versetzt. Auch bei längerem Stehen der Diazoverb. in wss. Lg. findet schon allmählich Ersatz des zur Diazogruppe o-ständigen Chloratoms gegen Hydroxyl statt.

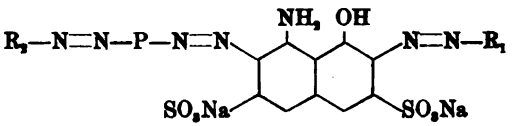
Kl. 22a. Nr. 153299 vom 17/7. 1903. [19/7. 1904].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus Aminonaphtoldisulfosäuren.* Primäre Disazofarbstoffe von guter Lichtechtheit, welche aufserdem Baumwolle garnicht anfärben und daher sehr geeignet sind, zum Färben von Wollgeweben mit Baumwolleffekten, die hierbei ganz weifs bleiben, werden erhalten, wenn man den aus diazotierter *Di-o-chloranilinsulfosäure* (erhalten durch Nitrieren und Reduzieren der *Di-o-chlorsulfosäure*) und *Aminonaphtoldisulfosäure K* dargestellten o-Aminoazofarbstoff in alkal. oder saurer Lsg. mit den Diazoverbb. der üblichen Amine kombiniert. An Stelle der genannten Aminonaphtolsulfosäure kann auch die *Aminonaphtoldisulfosäure H* verwendet werden, doch hat dann die weitere Kombination in alkal. Lsg. zu erfolgen.

Kl. 22a. Nr. 153557 vom 2/4. 1901. [18/7. 1904].

Schoellkopf, Hartford & Hanna Company, Buffalo (V. St. A.), *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus 1,8-Aminonaphtol-3,6-disulfosäure.* Baum-

I.



wolle braunviolett bis grünschwarz färbende Polyazofarbstoffe (vergl. Formel I.)

werden erhalten, wenn man zuerst 1 Mol. einer Tetrazoverb. mit 1 Mol. *Aminonaphtoldisulfosäure H* in mineralsaurer Lsg. kombiniert u. dann an dieses Zwischen-

II.

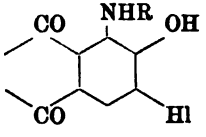
prod. (vergl. Formel II.) in alkal. Lsg. noch eine Diazoverb. und ein Amin- oder Phenolradikal kuppelt.

Kl. 22b. Nr. 153129 vom 27/2. 1903. [14/7. 1904].

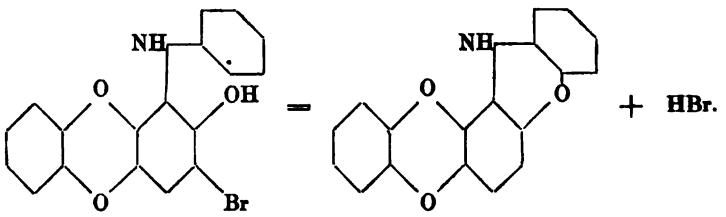
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon oder dessen nicht hydroxylierte Derivate.* Das Verf. zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinon und dessen nicht hydroxylierte Derivate besteht darin, daſs man diese Körper mit salpetriger S. und konzentrierter, bezw. rauchender Schwefelsäure in Ggw. von metallischem Quecksilber oder Quecksilbersalzen mit oder ohne gleichzeitige Anwesenheit von Arsensäure oder Phosphorsäure behandelt. Trägt man Anthrachinon in konz. Schwefelsäure, welche mit Quecksilber oder einem Quecksilbersalz versetzt ist, ein, erwärmt und leitet man hierauf salpetrige S. ein, so tritt starke Rk. ein, und gleichzeitig nimmt die Schmelze eine rotbraune Färbung an. Hierbei hat sich gröſstenteils p-Dioxyanthrachinon, d. h. *Chinizarin*, gebildet. Bei analoger Behandlung liefert die *Anthrachinon-β-monosulfosäure Chinizarinsulfosäure*, doch findet hierbei leicht, sofern man zu hoch erhitzt, gleichzeitig B. von *Trioxyanthrachinonsulfosäure* statt. Arbeitet man in der beschriebenen Weise, jedoch unter gleichzeitigem Zusatz von Arsensäure oder Phosphorsäure, so treten drei Hydroxylgruppen ein unter B. von *Purpurin*, *Purpurinsulfosäure* etc., ohne daſs etwa gleichzeitig unbrauchbare Nebenprodd. entstehen. Die salpetrige S. kann in obigem Verf. durch Nitrite oder Nitrosulfosäure ersetzt werden. Die Arsensäure durch Arsen-, die Phosphorsäure durch Phosphorverbb., wie Phosphoroxychlorid etc. Statt Arsen- oder Phosphorsäure kann man auch Antimonsäure verwenden, ebenso Braunstein, Kaliumbichromat etc. Dabei kann man entweder in die erwärmte Mischung des betreffenden Anthrachinons mit Schwefelsäure und Quecksilbersalzen mit oder ohne gleichzeitigen Zusatz von Arsen- oder Phosphorsäure, je nach dem beabsichtigten Endresultat, salpetrige S. einleiten oder die genannte Mischung mit Natriumnitrit, bezw. einem anderen Nitrit bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringen und dann erhitzen. Die auf vorstehende Weise erhaltene Purpurinsulfosäure ist verschieden von der durch Sulfieren von Purpurin erhaltenen; auf chromgebeizter Wolle wird eine dem Alizarinbordeaux ähnliche Nuance, auf tonerdegebeizter und ungebeizter Wolle ein blaustichiges Rot erzielt, während die bekannte Purpurinsulfosäure auf chromgebeizter Wolle ein Braun, auf Tonerdebeizen ein gelbliches Rot, auf ungebeizter Wolle ein schmutziges Braun liefert. Auch spektroskopisch zeigen beide SS. deutliche Unterschiede. Die neue S. ist sll. in W. und wird daraus mit Salzsäure wieder gefällt. Mit verd. SS. selbst längere Zeit erhitzt, zeigt die neue Trioxysulfosäure keine Spur von Abspaltung im Gegensatz zu der durch Sulfieren von Purpurin erhaltenen Purpurinsulfosäure. Von letzterer unterscheidet sich die vorliegende Trioxysulfosäure ferner dadurch, daſs sie beim Kondensieren mit aromatischen Aminen auch bei Temperaturen über 120° ohne Abspaltung der Sulfogruppe Alphylidoanthrachinonsulfosäuren gibt, die wesentlich anders färben als die entsprechenden Farbstoffe des Pat. 137078 (vgl. C. **1903**. I. 113).

Kl. 22b. Nr. 153517 vom 31/10. 1903. [19/7. 1904].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Oxazinderivaten der Anthrachinonreihe. Halogenarylidooxyanthrachinone*, welche die nebenstehende Atomgruppierung enthalten,



gehen beim Erhitzen für sich, am besten in geeigneten Lösungsmitteln, oder beim Erhitzen mit halogenwasserstoffentziehenden Mitteln, wie z. B. organischen oder anorganischen Basen oder analog wirkenden Substanzen, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in halogenfreie Oxazine über. Die Rk. wird durch folgende Formel veranschaulicht:



Die oben genannten Halogenarylidooxyanthrachinone können z. B. erhalten werden durch Ersatz des α-Halogenatoms in 1,3-Dihalogen-β-oxyanthrachinonen (wie z. B. 2,4-Dibromxanthopurpurin, 2,4-Dibromoxyxanthopurpurin, Tetrabromanthraflavinsäure, Tetrabromanthrachryson etc.) gegen Arylidoreste. Es kann ferner die Rk. in der Weise ausgeführt werden, daſs man die Kondensation der eben genannten Dihalogenoxyanthrachinone zu den Halogenarylidooxyanthrachinonen sowie die Überführung der letzteren in die Oxazine in einer Operation vornimmt, indem man z. B. die erwähnten Bromoxyanthrachinone mit den entsprechenden aromatischen Aminen so lange erhitzt, bis die B. der Oxazine vollendet ist. So wird nach dem neuen Verf. aus *1,p-Toluido-2,4-dioxy-3-bromanthrachinon* (erhalten durch Kondensation von *2,4-Dibromxanthopurpurin* mit p-Toluidin in alkoh. Lg., l. in konz. Schwefelsäure gelb, in Natronlauge blau, in Eg. und Pyridin violett) durch Erhitzen mit hochsd. Petroleum oder mit Natriumacetat oder mit diesem u. Eg. oder Anilin das nach Beispiel 3 des Pat. 141 575 (vgl. C. **1903**. I. 1382) dargestellte Oxazin erhalten; ebenso aus dem *1,3-Dibrom-2-oxyanthrachinon* das aus 1-Anilido-2-oxyanthrachinon gemäſs Pat. 141 575, Beispiel 1 erhaltene Oxazin.

Kl. 22b. Nr. 153770 vom 23/11. 1902. [2/8. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 141575 vom 23/5. 1902; vgl. C. **1903**. I. 1382.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Farbkörpern der Anthracenreihe.* Zu den *Oxazinen* des Hauptpatents gelangt man nun auch, wenn man das dort angewendete *1-Nitro-2,4-dioxyanthrachinon* durch *Purpurin* ersetzt, und besteht danach das neue Verf. im allgemeinen darin, daſs man Purpurin unter Zusatz geeigneter Kondensationsmittel, Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger mit primären aromatischen Aminen oder deren Substitutionsprodd. auf höhere Temperaturen, und zwar vorteilhaft auf 160—220° erhitzt. Als Oxydationsmittel, bezw. Sauerstoffüberträger können Sauerstoff, atmosphärische Luft, die Oxyde, Superoxyde und Salze der Schwermetalle, Nitrokörper, Nitrobenzol, Nitrotoluol oder ähnlich wirkende Stickstoffverbb., z. B. Azobenzol etc., verwendet werden.

Schluſs der Redaktion: den 15. August 1904.

Gerassimoff, D. 684.
Gernez, D. 687.
Giemsa, G. 681.
Girard, J. de 731.
Glücksmann, C. 740.
Gmo-Salazar 719.
Goutal, E. 726.
Granger, A. 742.
Gray, Th. 706.
Grober, J. A. 720.
Grosvenor jun., W. M. 734.
Guertler, W. 686.
Guillot, L. 730.
Guinchant 686.
Hackford, J. E. 730.
Haber, F. 687.
Hagen, E. 683.
Hall, Ch. M. 748.
Hanfland, F. 681.
Hallopeau, L. A. 689.
Hanow, H. 744.
Hartley, W. N. 704.
Heermann, P. 739.
Heine, G. 747.
Heineke 742.
Heller, G. 698.
Heraeus, H. 742.
Herzog, A. 741.
Hibbert, H. 733.
Hilger, A. 694.
Henderson, G. G. 706.
Hollard, A. 731. 732.
Hoton, L. 739.
Indrieson, Th. 688.
Ipatieff, W. 691.
Jackson, H. 718.
Jahn, St. 695.
Jean, F. 724. 729. 746.
Joannis, A. 685.
Jones, W. 717.
Juckenack, A. 734. 735.
Junk, A. 746.
Kalle & Co. 750.
Kettler, E. 725.
Kirkham, V. H. 722.
Knauer, E. A. 719.
König, J. 720.
Kostanecki, St. v. 711. 712. 713.
Krupp, H. 747.
Kunckell, F. 704.
Lampe, V. 712.
Lang, A. 749.
Leach, F. P. 705.
Legler, L. 727. 730.
Leuba, A. 729.
L'Hôte, L. 732.
Lippert, W. 745.
Liverseege, J. F. 722. 723.
Lumière, A. 745.
Lumière, L. 745.
Lundén, H. 692.
Lunge, G. 727.
Mac Gill, A. 742.
Mailhe, A. 704.
Massaciu, C. 714.
Mathias, E. 684.
Mazé, P. 717.
Mehring, H. 726.
Merkens, O. 724.
Michaelis, A. 710.
Möhlau, R. 744.
Morgan, G. Th. 730.
Moureu, Ch. 710.
Neumann, B. 744.
Niegemann, C. 739.
Ogloblin, W. 746.
Ostrogovich, A. 716.
Pander, R. 710.
Pasternack, R. 734. 735.
Paul, L. 703.
Perkin, F. M. 708.
Perrier, A. 717.
Pierre, L. 737.
Plavec, V. 719.
Ponzio, G. 693.
Posternak, S. 717.
Pozzi, Z. 743.
Pozzi-Escott, E. 682. 733.
Prause, H. 735.
Pschorr, R. 714.
Reverdin, F. 745.
Rosenstiehl, A. 722.
Rubens, H. 683.
Russell, E. 722.
Rutten, J. 681.
Rzentkowski, C. v. 719.
Sabatier, P. 704.
Sand, H. J. S. 730.
Saporta, A. de 731.
Schardinger, F. 737.
Schmatolla, O. 740.
Schneider, M. 682.
Schoellkopf, Hartford & Hanna Company 750.
Schüller, A. 686.
Schulz, P. 726.
Seemann, J. 717.
Sendtner, R. 736.
Seyewetz, A. 745.
Siegfeld, M. 737.
Siemens & Halske, A.-G. 748.
Simon, L. J. 713.
Snell, J. F. 728.
Société anonyme l'oxyhydrique 748.
Sokoloff, A. 684.
Ssaposchnikow, A. 685.
Strube, F. 689.
Stevenson, Ch. H. 744.
Steinmig, F. 744.
Sudborough, J. J. 733.
Szabrański, W. 711.
Tambor, J. 712.
Taylor, M. 704.
Thiele, E. 745.
Tichomirow, W. 717.
Tilden, W. A. 705.
Tinkler, Ch. K. 716.
Traube, J. 682.
Travers, M. W. 686.
Uhlik, M. 709.
Upson, H. T. 695.
Van Oordt, G. 687.
Velardi, G. 710. 733.
Viard, G. 691.
Vieth, P. 736.
Vizern 730.
Vogt, G. 743.
Wade, J. 691.
Wallach, O. 705.
Wedding, H. 743.
Weyl, C. 749.
Weigelt, C. 726.
Werner, G. 725.
Wiedmann, F. 738.
Wöhler, L. 689.
Zernik, F. 709.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 22. August 1904.

8k. C. 10587. **Zinnchloridlösungen**, Verfahren zur Erhöhung der Zersetzlichkeit von — beim Beizen und Beschweren von Seide und anderen Textilfasern. Carl Eduard Carstanjen, Crefeld. 14/2. 1902.

22a. C. 11438. **Polyazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von —. Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. 31/1. 1903.

57b. G. 18777. **Silberbilder**, Verfahren zum Umwandeln von — in beständigere katalysierende Bilder. Dr. Oscar Gros, Leipzig. 22/8. 1903.

25. August 1904.

121. H. 30259. **Kohlensäure.** Verfahren zum Lagern und Versenden von — in fester Form. Gebr. Heyl & Co., G. m. b. H. und Dr. Adolf Wultze, Charlottenburg. 11/2. 1903.

Klasse:

121. L. 16491. **Sauerstoff**, Verfahren und Apparat zur Herstellung von — von beliebiger Reinheit. Dr. C. von Linde, München. 26/2. 1902.

22b. B. 35195. **Farbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von — der Anthracenreihe; Zus. z. Pat. 138167. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 10/9. 1903.

89d. F. 16119. **Zucker**, Verfahren zum Reinigen von — in fester oder flüssiger Form. Federal Refining Company, Jersey City, V. St. A. 8/4. 1902.

89d. F. 16123. **Zuckerlösungen**, Verfahren zur Trennung einer Sulfoverbindungen u. dgl. enthaltenden Reinigungsflüssigkeit von —. Federal Refining Company, Jersey City, V. St. A. 8/4. 1902.

R. Friedländer & Sohn in **Berlin**, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige
richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

F. W. Reidenbach

Frankfurt a. M.

Chemische Agenturen.

Vertreter erster Firmen. — Lagerunterhaltung.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenzlehre Schlufssteinlegung

von **Ludwig Zeschko,**
Verf. von „Neue chemische Theorie".

I.

35 Seiten in -8. Preis 1 Mark.

Gelegenheitskauf.

Eine ganz neue ungebrauchte

Freck-Tabletten-Maschine No. I

habe zu verkaufen. Preis neu M. 65.—, für M. 48.— franko durch Nachnahme. Gefl. Offerten unter **J. W. 5524** befördert **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 1

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von

W. Preyer.

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel.

Preis 4 Mark.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art
Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure
Chlorentwicklungsgefässe
Crystallisir- und Abdampfschalen
Hähne jeder Form und Grösse
Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten
Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt
(über 5000 Stück geliefert)
Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.
Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortschreitenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 10. S. 753—804.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Traube (J.), Theorie der Lagg. 753.
Ariès (E.), Theorie der verdünnten Lagg. 753.
Jordis (E.), Theorie der Kolloide 753.
Jaeger (W.), Polarisation galvanischer Elemente bei Ggw. von festem Salz 754.
Strutt (R. J.), Elektrizitätsleitung durch hohe Vakua unter dem Einfluß radioaktiver Substanzen 755.
Mache (H.), Im Gasteiner W. enthaltene Radioaktivität 755.
Waetzmann (E.), Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen 755.

Anorganische Chemie.

Markowski (H.), Innere Reibung von O, H, chemischem und atmosphärischem N 756.
Cain (J. C.), Konstitution der Ammoniumverbb. 756. 757.
Schmidt (R.), Diffusion von Ar und He 758.
Schmidt (G. C.), Emanation des P 758.
Beilby (G. T.), Harter und weicher Zustand von Metallen 758.
Rathenau, Calciumdarst. 759.
Bakhuis-Roozeboom, Anwendung der Phasenregel auf die Gemische von Eisen und Kohlenstoff 759.
Heyn (E.), Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen 759.
Kassner (G.), Selbstreinigung einer eisenhaltigen Manganlsg. 761.
Harrison (E. Ph.), Änderung der magnetischen Permeabilität von Nickel und Eisen mit der Temperatur 761.
Watts (W. M.), Atomgewicht des Radiums u. Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente und ihren Spektren 761.
Smith (E. F.) und Exner (F. F.), Atomgewicht des Wolframs 761. 762.

Organische Chemie.

Löb (W.), Pyrogene Rkk. und Dissociationsvorgänge 762.
Lemoult (P.), Derivv. der fünfbasischen Phosphorsäure $P(OH)_5$ 763.
Baud (E.), Dimethylpyroarsinsäure 764.
Clover (A. M.) u. Houghton (A. C.), Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Anhydride und die B. von organischen Säuren, Peroxyden und Persäuren 764.

Effront (J.), Amylase 767.
Dean (A. L.), Inulin 767.
Piloty (O.) und Finckh (K.), Harnsäuregruppe. Konstitution des Murexids 768.
Erdmann (E.), Oxydationsprodd. des p-Phenylendiamins 772.
Thibault (P.), Protokatechusäureanilid 773.
Lutz (O.), Benzylimide von Giustiniani 773.
Kremers (E.), Amerikan. Fichtenteeröl 774.
Brandel (E. W.), Äth. Öl von Monarda citriodora 774.
Baeyer (A.) und Villiger (V.), Dibenzalaceton und Triphenylmethan 774.
Dziewonski (Ch.) u. Wechsler (M.), Konstitution des β-Phenylacenaphtylmethans und seiner Oxydationsprodd.: β-Benzylnaphtalsäure und β-Benzoylnaphtalsäure 778.
Dziewonski (Ch.), Synthese des Tribenzyldekacyklens (Tribenzyltrinaphtylenbenzol) und des Dibenzyldinaphtylenthiophens 778.
Wolff (L.), Kopitzch (H.) und Hall (A.), 1,2,3-Thiodiazole 779.
Schmidt (E.), Lupinenalkaloide 781.
Bergh (G. F.), Alkaloide der perennierenden Lupine 782.

Physiologische Chemie.

Hartwich (C.) und Winckel (M.). V. von Phloroglucin in Pflanzen 783.
Charabot (E.) und Laloue (G.), Verteilung einiger organischer Substanzen in der Orangenblüte 784.
Mendel (L. B.) u. Thacher (H. Cl.), Ausscheidung von Strontium 784.
Herlitzka (A.), Selbstverdauung des Pepsins 784.
Hatcher (R. A.), Toleranz von Kaninchen gegen Nikotin und Verschiedenheit der tödlichen Dosis bei alten und jungen Meerschweinchen 785.

Agrikulturchemie.

Hall (A. D.), Wirkung der lange fortgesetzten Anwendung von Natriumnitrat auf die Konstitution des Bodens 785.
Stahl-Schröder (M.), Kann die Pflanzenanalyse uns Aufschluß über den Gehalt an assimilierbaren Nährstoffen im Boden geben? 785.
Fraps (G. S.), Faktoren der Ausnutzbarkeit der Pflanzennahrung 786.
Kotschenowski (D.), Kali- und Phosphorsäuredüngemittel für die Zuckerrübe 787.
Sebelien (J.), Düngewert der menschlichen Fäkalien 787.
Schneidewind (W.) u. Meyer (D.), Wirkung verschiedener Stickstoffformen, insbesondere von Ammoniak und Salpeter, zu Kartoffeln und Hafer 787. — Wirkung der Kotphosphorsäure und des Wolterphosphats im Vergleich zum Superphosphat u. Thomasmehl 788. — Verhalten der Kartoffeln und Futterrüben gegen Kalisalze 788.
Schneidewind (W.) und Ringleben (O.), Wirkung der Kalirohsalze und der reinen Kalisalze bei verschiedenen Kalkformen 789.
Meyer (D.), Wirkung verschiedener Kalk- und Magnesiaformen 789.
Schulze (B.), Entw. der Roggen- u. Weizenpflanzen 790.

Analytische Chemie.

Hall (A. D.), Mechanische Bodenanalyse und Zus. der dabei entstehenden Fraktionen 791.
Strohmer (F.), Tätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der öst.-ungar. Monarchie für das Jahr 1903 791.
Scholtz (M.), Gemischte Indikatoren 791.
Pellet (H.), Analyse der Kohlen 791.
Rupp (E.) und Bergdolt (A.), Titrimetrische Best. der Erdalkalimetalle 792.
Knight (S. S.), Best. des Gesamtschwefels im Eisen 793.
Köster (J.), Elektrolytische Best. des Mangans 794.
Vitali (D.), Chemisch-toxikologischer Nachw. von Kaliumpermanganat 794.
Segin (A.), Nachw. von Kokosfett in Butter 795.
Archetti (A.), Nachw. der Rhodanwasserstoffsäure im Harn 796.
Jeancard (P.) und Satie (C.), Analyse der Rosenöle 796.

Technische Chemie.

Abel (E.), Technische Elektrochemie 797.
Tammann (G.), Glasb. und Entglasung 797.
Goldschmidt (H.), Ruthenburgprozeß 798.
Guillet (L.), Vanadinstahle 798.
Truchot (P.), Verhüttung des Kupfers nach amerikanischem System im sog. „Waterjacket“ 798.

Patente.

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. eines gelben Schwefelfarbstoffs 799*.
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. eines blauen Schwefelfarbstoffs 799*.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Darst. blauer substantiver Farbstoffe 799*. — Darst. eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs 800*.
Verwertung städtischer Abfälle, G. m. b. H., Gewinnung von Fett aus Abwässern 800*.
Rütgerswerke-Akt.-Ges., Behandlung von rohen Teer- und Mineralölen, behufs Gewinnung eines geruchschwachen, viskosen und eines schwefelfreien, leichten Öles 800*.
Steinicke (G.), Erzeugung von Leuchtgas in mit Nebenräumen ausgestatteten Retorten 801*.
Duttenhofer (B.), Erzeugung von Leuchtgas 801*.
Van der Made (P. R.), Carburieren von Luft durch KW-stoff 801*.
Horn (P.), Darst. einer hornartigen Masse 801*.
Rambaldini (G.), Rösten gemischter Schwe-

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 10. 7. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Traube, *Theorie der Lösungen.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. seiner Theorie, die sich von der herrschenden elektrolytischen Dissociationstheorie durch Annäherung an die Auffassungsweise von CLAUSIUS, jedoch mit gewissen durch die Forschungsergebnisse der letzten Jahrzehnte gebotenen Modifikationen unterscheidet. Durch DUTOIT, FRIDERICH, ASTON und JONES ist nachgewiesen worden, daſs eine Dissociation immer eng mit Associationen verknüpft ist, indem Doppelmolekeln associierter Fll. sich beim Zusammentreffen mit einfachen Molekeln des gel. Stoffs in Einzelmolekeln spalten, die sich dann mit den Ionen oder den Molekeln des gel. Stoffs verbinden. Selbst in verdünntesten Lsgg. folgt auf jede Dissociation eine Association. Die Erscheinungen der Kontraktion bei der Auflösung von Stoffen stützen diese Auffassung. Die RUDOLPHI-VAN'T HOFFsche Formel für starke Elektrolyte wird auf Grund der Theorie des Vfs. abgeleitet. (Philos. Mag. [6] **8**. 158—65. 1/8. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) MITTASCH.

E. Ariès, *Theorie der verdünnten Lösungen.* Aus dem grundlegenden VAN'T HOFFschen Gesetz über den osmotischen Druck werden mit Hilfe GIBBSscher Formeln Gleichungen für die Potentiale h_0 und h_1 des Lösungsmittels und des gel. Stoffs abgeleitet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 401—4. [8/8.*].) MITTASCH.

Eduard Jordis, *Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Kolloide.* Vf. betrachtet die Entstehung der anorganischen Kolloide. — 1. Die Rkk., die zur B. von Kolloiden führen, verlaufen nicht nach den gewöhnlich angenommenen Formeln. Auſser den Ag-Salzen sind alle Salze, die bei gewissen Rkk. Kolloide geben, in Lsg. hydrolysiert; die Ausgangslsgg. enthalten das Kolloid schon vorgebildet infolge irreversibler hydrolytischer Vorgänge. Reine Kieselsäure ist kein Kolloid; die kolloidale enthält stets eine gewisse Menge Alkali, S. oder organische Substanz als „Solbildner". Die chemische oder physikalische Entfernung des Solbildners führt zur Gelbindung. — 2. Man findet immer 25—30 Äquivalent Solbildner auf 1 Äquivalent Kolloid. Auch wenn man, wie beim kathodischen Zerstäuben von Au oder Pt unter W., scheinbar keine Solbildner in der Lsg. hat, kann man annehmen, daſs die erforderliche geringe Menge Fremdsubstanz (z. B. bei den gewöhnlichen Pt-Lsgg. 1,2 mg Na im Liter) vorhanden ist. — 3. Alle Kolloide sind amphoter; dasselbe Kolloid kann sich also selbst ausfällen, wenn man sein saures und sein alkal. Sol mischt. Die Adsorption ist eine notwendige Folgerung des amphoteren Charakters. Da entweder der saure oder der alkal. Charakter des Sols überwiegt, wird die eine Ionenart stärker adsorbiert, und die Fl. verliert die neutrale Rk. Zwischen Adsorptionsverb. und nicht adsorbiertem Elektrolyt stellt sich ein dem elektrolytischen analoges Gleichgewicht her. Jedes ausfallende Kolloid erhält adsorbierte Substanz zurück, nicht als „Verunreinigung", sondern konstitutiv gebunden. — 4. Die chemischen u. physikalischen Rkk., welche die Kolloide zeigen,

sind nur dem Grade, nicht der Art nach von denen der Kristalloide verschieden. Kolloide, Gele und Sole sind ganz normale Prodd. der Dissociation und Hydrolyse in wss. Lsg. u. lassen sich aus der Theorie der Lsgg. ableiten. — 5. Die Kolloide sind feste Teilchen, die mit der Fl. die gleiche Oberflächenspannung haben. Die Gasgesetze sind daher auf die Sole nicht anwendbar. Gelbildung durch Ionenzuführung findet statt, ehe der Neutralisationspunkt erreicht ist. Der chemisch in keinem einfachen stöchiometrischen Verhältnis stehende Betrag des Solbildners vermittelt diejenige elektrische Ladung, welche die Oberflächenspannung so abgleicht, daſs keine Oberfläche gegen die Fl. gebildet wird. Durch Ionenzufuhr ändert sich die Ladung, damit die Oberflächenspannung, u. es tritt Gelbildung ein. Da der solbildende Elektrolyt konstitutiv ist, müssen die Kolloide eine Ladung haben und zur Kathode oder Anode wandern. In einem Kolloid können nebeneinander positiv oder negativ geladene Teilchen sein [z. B. bei $Fe(OH)_3$ und Au]. Trotz der anderen Oberflächenstruktur der Gele ist der Gegensatz zu kristalloid nicht kolloid, sondern amorph. — 6. Die Kolloide sind amorph. Alle Substanzen können den amorphen Zustand annehmen, alle Rkk. führen durch ihn hindurch. Bei amorphen Körpern versagen die an Kristallen gewonnenen stöchiometrischen Begriffe. Elektrolyte nehmen, um in Lsg. zu gehen, den amorphen Zustand an, häufig unter Hydrolyse und Dissociation. Dieses Amorphwerden erklärt, daſs eine verd. Lsg. eines Kolloidbildners das Kolloid schon teilweise vorgebildet enthält. Die Anwesenheit von Kolloiden in Lsgg. der Kristalloide kann vielleicht manche Abweichungen von den einfachen Gesetzen erklären.

In der Diskussion bezweifelt W. Biltz, daſs die Anschauungen des Vfs. auf die Bredigschen Pt- und Au-„Lsgg.“ anwendbar sind. Bredig tritt dem bei und hält den Ausdruck amphoter für die vorliegenden Erscheinungen für ungeeignet und betont den hypothetischen Charakter der Ausführungen des Vfs. (Z. f. Elektrochemie **10**. 509—18. 22/7. [13/5.*] Erlangen.) W. A. Roth-Berlin.

W. Jaeger, *Polarisation galvanischer Elemente bei Gegenwart von festem Salz.* Die Kenntnis der Polarisationserscheinungen ist für den Gebrauch der Normalelemente von gröſster Bedeutung. Polarisation durch Gasentw. und Beseitigung der Konzentrationsänderungen im Elektrolyten durch Konvektionsströme schlieſst Vf. bei seinen — wesentlich theoretischen — Betrachtungen aus. Bei den Cd- u. den Clarke-Elementen ist die Polarisation am Hg-Pol von verschwindendem Einfluſs; sie geht sehr rasch zurück, wohl weil das Hg_2SO_4 in auſserordentlich feiner Verteilung anwesend ist, die rasches Herstellen des Gleichgewichts begünstigt. Die Polarisation durch Konzentrationsänderungen in den Elektroden selbst scheint überhaupt sehr klein zu sein. Bei dem gleichen Element entspricht einer bestimmten Stromstärke stets die gleiche Maximalpolarisation, die sich rasch einstellt u. relativ schnell verschwindet. Die Kurve wird gezeichnet und auf Grund einfacher Annahmen eine Differentialgleichung für die Konzentrationsänderungen entwickelt, die zu einer qualitativ ganz ähnlichen Kurve führt. Bei der Ableitung wird die Geschwindigkeit der Wiederherst. des Gleichgewichts der Konzentrationsdifferenz proportional gesetzt; der Proportionalitätsfaktor hängt von der Natur, der Korngröſse u. der Menge des Salzes ab. Bei Abwesenheit von festem Salz treten ganz andere Verhältnisse auf. Die Entstehung der Polarisation, der Gleichgewichtszustand und der Ablauf der Polarisation nach Aufhören des Polarisationsstromes wird mathematisch diskutiert. Daſs die verschiedenen Elemente desselben Typus individuelle Verschiedenheiten zeigen, rührt von der verschiedenen Korngröſse des $CdSO_4$ her.

Für sehr verdünnte Lsgg. kann man die Gröſse der Polarisation mittels der Nernstschen Formel aus den für die Konzentrationsänderungen abgeleiteten For-

meln berechnen; für konzentriertere muſs man die Beziehung experimentell bestimmen oder aus der Dampfspannungskurve nach HELMHOLTZ ableiten. — Die Gefahr der Polarisation von Normalelementen mit festem Bodenkörper scheint überschätzt worden zu sein. (Ann. der Physik [4] **14**. 726—41. 2/8. [1/6.] Phys.-techn. Reichsanstalt. Charlottenburg.) W. A. ROTH-Berlin.

R. J. Strutt, *Elektrizitätsleitung durch hohe Vakua unter dem Einfluſs radioaktiver Substanzen.* (Vgl. Philos. Mag. [6] **6**. 588; C. **1903**. II. 1358.) Während die negative Ladung der β-Strahlen vom Ra leicht nachzuweisen ist, kann die analoge Demonstration der positiven Ladung der α-Strahlen darum nicht direkt ausgeführt werden, weil selbst im höchsten erreichbaren Vakuum ein Elektroskop seine (positive oder negative) Ladung verliert, sobald α-Strahlen zugegen sind. Vf. stellte Verss. mit Wismutstäbchen an, die mit einem Überzug von Radiotellur — das nur α-Strahlen aussendet — versehen waren. Von 500 bis 2 mm Druck ist die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskops nahezu dem Druck proportional, unterhalb 2 mm aber nimmt die Geschwindigkeit viel langsamer ab und scheint sich einem Grenzwert zu nähern. Die Natur der Leitung im höchsten Vakuum ist unbekannt; möglicherweise werden die Ionen von der radioaktiven Substanz selbst zugleich mit der Aussendung der α-Strahlen gebildet. (Philos. Mag. [6] **8**. 157 bis 158. 1/8.) MITTASCH.

Heinrich Mache, *Die im Gasteiner Wasser enthaltene Radioaktivität.* Die Emanation wird dem Thermalw. durch Hindurchblasen von Luft entzogen und die Stärke, das Abklingen und die Induktionswirkung der Radioaktivität in der üblichen Weise bestimmt. Die in 2 l enthaltene Emanation vergröſsert die Leitfähigkeit der Luft auf etwa den 300-fachen Wert. Die Emanation gehorcht dem DALTONschen Absorptionsgesetz. Die Aktivität sinkt von ihrem in ca. 4 Stunden erreichten Maximalwert in etwa 4 Tagen auf die Hälfte ab, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von CURIE und LABORDE für die Ra-Emanation. Daher kann im W. von der Ra-haltigen Substanz selbst nur eine sehr geringe Menge vorhanden sein. Auch die induzierte Aktivität fällt ganz nach der für die Ra-Emanation gültigen Formel von CURIE u. DANNE ab, so daſs es höchst wahrscheinlich ist, daſs man es mit Ra-Emanation zu tun hat. Das W. der Wiener Hochquellleitung scheint auch Ra-Emanation, aber nur ca. $^1/_{1000}$ von der im Gasteiner W. enthaltenen Menge, zu enthalten. (Physikalische Ztschr. **5**. 441—44. 1/8. [25/7.] Wien. II. phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Waetzmann, *Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen.* Vf. untersucht die Spektra von H, N und Gemischen zwischen 7,5 u. 0,05 mm Druck, 170 u. ca. 1050 $\times$ 10^{-6} Ampère u. verschiedenen Spannungen mit dem VIERORDTschen Spektrophotometer quantitativ. Die qualitativen Verss. umfassen ein etwas gröſseres Intervall. Die Temperatur wird nicht geändert. Experimentell sei bemerkt, daſs eine S-Cu-Röhre die Hg-Dämpfe nicht zurückzuhalten vermag. — Für reine Gase werden frühere Beobachtungen bestätigt. Das N-Spektrum wird bei ganz niedrigen Drucken sichtbar bei einem Prozentgehalt, der zwischen 0,8 und 0,9 liegt. Gemische, die von einer Gasart nur wenig enthalten, verhalten sich fast wie reines Gas. Die Intensität ihrer Spektrallinien ist bei konstantem Druck der Stromstärke proportional und wächst bei konstanter Stromstärke mit abnehmendem Druck, und zwar langsamer als bei reinem Gas. Von einem bestimmten Druck an bleibt sie bei weiterer Druckabnahme eine kleine Weile ziemlich konstant, um bei ganz geringen Drucken ($<$0,05 mm) weiter etwas abzunehmen. Enthalten die Gemische mehr von dem zweiten Gas, so tritt das Konstantwerden der Intensität

schon bei etwas höheren Drucken ein. Ist die Konzentration des Gases $<90\%$, so ist die Intensität seiner Spektrallinien der Stromstärke nicht proportional, sondern wächst langsamer; bei den kleinstmöglichen Drucken wird sie von der Stromstärke unabhängig. Während das Potential mit abnehmendem Druck zunächst kleiner wird, bleibt es von einem bestimmten Druckwert an ziemlich konstant, um bei noch weiterer Abnahme wieder anzusteigen, anfangs sehr langsam u. gleichmäßig, dann ruckweise und sehr stark. Wird zu einem Gase auch nur eine kleine Menge eines anderen Gases hinzugefügt, so wird die Intensität der Spektrallinien des ersten Gases schon bedeutend geschwächt. Die Intensität des zweiten H-Spektrums wird durch den Zusatz stärker herabgedrückt als die des ersten. Die Linien größerer Wellenlänge werden im allgemeinen stärker geschwächt als die mit kleiner Wellenlänge. Die Intensitätsabnahme jeder Spektrallinie gegen das reine Gas ändert sich bedeutend mit dem Druck. Zuweilen strahlt bei hohem Druck das eine Gas mit größerer Intensität, bei niedrigem Druck das andere. Die Intensitäten der Spektra zweier gemischter Gase verhalten sich auch bei konstantem Druck nicht wie ihre Konzentrationen. (Ann. der Physik [4] **14**. 772—90. 2/8. [27/5.] Breslau. Phys. Univ.-Inst.) W. A. Roth-Berlin.

Anorganische Chemie.

Hermann Markowski, *Innere Reibung von Sauerstoff, Wasserstoff, chemischem und atmosphärischem Stickstoff und ihre Änderung mit der Temperatur.* Vf. arbeitet nach der Transpirationsmethode (siehe H. Schultze, Ann. der Physik [4] 5. 140) bei Zimmertemperatur, 100 und 186°. Vorverss. mit Luft ergeben fast dieselben Zahlen, wie Schultze fand, $10^7\eta_{15,5^\circ} = 1814$, $10^7\eta_{99,8^\circ} = 2212$; beide Zahlen sind in Bezug auf die Gleitung korrigiert. O_2 und H_2 werden elektrolytisch dargestellt. Die Änderung mit der Temperatur kann bei O_2, N_2 u. H_2 nicht mit der einfachen Formel $\eta_t = \eta_0 (1 + 0{,}00367\ t)^n$ dargestellt werden. Mit steigender Temperatur sinkt n für O_2 und N_2, es steigt für H_2. Die Resultate des Vfs. stimmen mit den von Graham gefundenen Zahlen gut überein, weniger gut mit denen von v. Obermayer und Breitenbach. Zur Darst. der Änderungen mit der Temperatur muß man die komplizierte Sutherlandsche Formel benutzen (s. Bestelmeyer **1904**. I. 1323), die für N_2 bis zur Temperatur der fl. Luft gilt:

		$\eta \times 10^7$.								
O_2	16,75°	2023	H_2	14,5°	877	chem. N_2	15,4°	1747	atmosph. N_2	14,0° 1738
„	99,74°	2485	„	100,5°	1046	„	„	100,08° 2123	„	„ 101,1° 2143
„	185,8°	2885	„	184,2°	1212	„	„	182,7° 2458	„	„ 183,0° 2464

Die Werte für atmosphärischen N_2 sind von denen für chemischen N_2 deutlich verschieden und lassen sich aus den Daten für Argon und chemischen Stickstoff berechnen. Schließlich werden die mittleren Weglängen und die Stoßzahlen der Moleküle für die drei Gase berechnet. (Ann. der Physik [4] **14**. 742—55. 2/8. [6/5.] Halle. Phys. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

John Cannell Cain, *Konstitution der Ammoniumverbindungen.* Vf. bespricht die Theorie der Ammoniumverbb. von Ampère, die von Kekulé angegriffen wurde, die Schwierigkeiten, die Chevreul u. Wurtz fanden, auseinanderzusetzen, warum Cl seine Affinität für H aufgeben u. sich mit N vereinigen sollte, zu dem es sonst keine Verwandtschaft zeigt. Er weist auf Armstrongs Ansicht hin u. die Deutungsverss. Werners, die sich nicht sehr entfernen von der früheren Annahme der Molekularanziehung oder Restaffinität. Die Konstitution, die Vff. annimmt ist durch folgende

Darst. auszudrücken: $H_3N : ClH$; $H_3N : OH_2$, in welchen Cl 3- und O 4-wertig anzunehmen sind. Beweise für die 3-Wertigkeit des Cl sind von mehreren Forschern geliefert worden, während die 4-Wertigkeit des O fast allgemein angenommen ist. Die elektrolytische Dissociation steht auch mit dieser Auffassung in keinem Widerspruch bei Annahme der folgenden Zerfallsstadien:

$$H_3N{=}OH_2 \longrightarrow H_3N + H_2O \quad \text{und:} \quad H_3N{=}ClH \longrightarrow H_3N + HCl;$$
$$HCl \longrightarrow H^{\cdot} + Cl'.$$

Es entsteht schließlich das Komplexion $H_3N{\cdot}H$, das sich nicht unterscheiden läßt von NH_4. Die Formel $H_3N{=}OH_3$ ist analog der für W. $H_3O : OH_2$ oder $O{=}OH_2$ oder $O{=}O{=}O$. Die Formel für Salze, z. B. Ammoniumsulfat ist zu schreiben: $H_3N : \underset{\underset{H}{|}}{O}{-}SO_2{\cdot}\underset{\underset{H}{|}}{O} : NH_3$. Hier erhebt sich die Frage, ob diese Formel möglich ist in Rücksicht auf den Isomorphismus von NH_4- u. K-Salze. Aber man kann wohl einigen Unterschied zwischen diesen Salzen aus der Tatsache erwarten, daß W. bei der B. von K_2SO_4 austreten muß, beim anderen nicht. Die B. von K_2SO_4 mag ganz analog der von $(NH_4)_2SO_4$ sein:

$$2KOH + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\underset{K}{|}}{HO} : \underset{\underset{H}{|}}{O}{\cdot}SO_2{\cdot}\underset{\underset{H}{|}}{O}{\cdot}\underset{\underset{K}{|}}{OH}, \text{ durch Umlagerung:}$$

$$\underset{\underset{H}{|}}{HO} : \underset{\underset{K}{|}}{O}{\cdot}SO_2{\cdot}\underset{\underset{K}{|}}{O}{\cdot}\underset{\underset{H}{|}}{OH} \text{ und nach W.-Abspaltung: } \underset{\underset{K}{|}}{O}{\cdot}SO_2{\cdot}\underset{\underset{K}{|}}{O}.$$

Beim $(NH_4)_2SO_4$ wird die Gruppe, die am 4-wertigen O haftet, bei höherer Temperatur abgespalten. Wenn man annimmt, daß zwei so verschieden konstituierte Gruppen wie $X{\cdot}O{\cdot}K$ u. $X{\cdot}O{\cdot}N \vdots H_4$ isomorph sind, kann man andererseits sagen, daß die Gruppen $X{\cdot}O{\cdot}K$ und $X{\cdot}\underset{\diagdown H}{O}{\cdot}N \vdots H$ nicht isomorphen Salzen angehören. Dasselbe geht aus LOTHAR MEYERS Ausführungen hervor. Vf. findet kein Argument aus der Theorie vom Isomorphismus, das gegen seine Ansicht spricht. (Chem. News **90**. 39—41. 22/8.) MEUSSER.

John Cannell Cain, *Konstitution der Ammoniumverbindungen.* Die Konstitution der Metallammoniumverbb. mit Ag, Cu etc. ist nach seiner Ansicht $H_3N{=}ClAg$, $H_3N{=}ClCu$ etc. Die Wahrscheinlichkeit seiner Anschauung ist um so größer, wenn man die Leichtigkeit beachtet, mit der die Existenz von isomeren quaternären NH_4-Verbb. vorausgesehen werden kann im Gegensatz zur gebräuchlichen. Zu einer Raumformel gelangt man am besten durch die Vorstellung, daß $H_3N{=}Cl$ z. B. den Kern eines Tetraeders bilden, analog dem C im C-Tetraeder $\cdot\underset{|}{\overset{|}{N}} : Cl\cdot$. Wie früher die ältere, läßt sich die neue Theorie auch auf analoge Verbb. von P, As, Sb, H_2S etc. übertragen. Diazoniumsalz wird man besser darstellen, wodurch auch der explosive Charakter mehr zum Ausdruck kommt, durch die Formel I. und Azo-

$$\text{I.}\quad \underset{\underset{N}{\|}}{C_6H_3{\cdot}N}{=}Cl \qquad\qquad \text{II.}\quad \underset{\underset{N}{\|}}{C_6H_5{\cdot}N}{-}N$$

imid durch II. Hiernach läßt sich die Reduktion zu Hydrazin u. die Umlagerung von Diazoniumsalz in Syndiazoverb. leicht verstehen, z. B.:

$$\underset{\underset{Cl}{\diagdown}}{C_6H_3{\cdot}N}{=}N \longrightarrow \left[\underset{\underset{Cl}{|}}{C_6H_5{\cdot}N}{=}N\right] \longrightarrow \underset{\underset{H}{|}}{C_6H_5{\cdot}N}{-}\underset{\underset{H_2}{\|}}{N} : ClH.$$

(Chem. News **90**. 52. 29/8.) MEUSSER.

Rudolf Schmidt, *Diffusion von Argon und Helium.* Die Diffusionskoeffizienten zweier einatomiger Gase sind noch nicht bestimmt. Der benutzte App. besteht aus zwei vertikal gestellten, mittels eines Dreiweghahns von gleicher Bohrung getrennten Gewehrläufen. Ein zweiter App. dient zur Best. der Änderung des Diffusionskoeffizienten mit dem Dichtigkeitsgefälle: der obere Lauf ist durch einen zweiten Hahn halbiert. Das He wird durch Glühen von Monazitsand erhalten; es enthielt 0,57 Volumprozente Argon; die D. des Argons war 19,998. Die Zus. der Gasgemische nach erfolgter Diffusion wird mittels sehr genauer Dichtebest. gefunden (12—34 ccm Gas!). Für das nicht ganz gleiche Volumen der beiden Apparathälften u. den Argongehalt des He wird korrigiert. Vorverss. mit CO_2—H_2 gaben bei 15° u. 760 mm Hg 0,2175, die Verss. mit A.-He in der Mitte des App. 0,25405, in $^3/_4$ der Höhe des zweiten App. 0,25040.. Aus der kinetischen Gastheorie berechnet sich für den ersten Wert 0,2537 in guter Übereinstimmung mit dem Befund, für den zweiten Wert 0,208! (Ann. der Physik [4] **14**. 801—21. 2/8. [21/5.] Halle. Phys. Inst.)
W. A. Roth-Berlin.

G. C. Schmidt, *Emanation des Phosphors.* Polemik gegen E. Bloch (C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 1040; C. **1904**. I. 243) und besonders gegen Harms (Physikalische Ztschr. **5**. 93; C. **1904**. I. 708), deren Resultate sich widersprechen, die aber beide die Leitfähigkeit der Luft durch Entstehung von Ionen oder Elektronen erklären, während Vf. Staubwirkung annimmt. Ozonbildung kann die Leitfähigkeit nicht erklären. Feste und fl. leitende Teilchen verhalten sich einer isoliert aufgehängten, geladenen Kugel gegenüber ganz verschieden, so daſs man die Ansicht des Vfs. nicht durch Verss. mit HCl u. dergl. widerlegen kann. Einem anderen Einwurf von Harms gegenüber leitet Vf. ab, daſs es bei seiner Versuchsanordnung nur auf die Zahl, nicht auf die Geschwindigkeit der leitenden Teilchen ankommt. Daſs sich bei der Oxydation des P einige Ionen bilden, gibt Vf. zu, doch genügt ihre Zahl nicht, die enorm erhöhte Leitfähigkeit der Luft zu erklären. (Physikalische Ztschr. **5**. 445—47. 1/8. [5/7.] Erlangen. Physik. Inst.)
W. A. Roth-Berlin.

G. T. Beilby, *Harter und weicher Zustand von Metallen.* (Vgl. Z. f. Kristall. **37**. 294; C. **1903**. II. 13.) Vf. entwickelt auf Grund des vorliegenden umfangreichen Tatsachenmaterials eine auf der Gegenüberstellung des kristallinischen u. amorphen Zustandes beruhende allgemeine Theorie der verschiedenen Zustände reiner Metalle. Ein Metall geht durch Hämmern aus dem kristallinischen (weichen) in den amorphen (harten) Zustand über, und dieser durch Anlassen, also längere Einw. höherer Temperatur, wieder in den kristallinischen. Dieser Übergang vollzieht sich, wie durch zahlreiche Verss. nachgewiesen wurde, bei bestimmten Umwandlungstemperaturen, die weit unterhalb des F. (beim Ag 700° tiefer) liegen. Jedes Metall kann in einer amorphen (gehärteten) Phase *A* und einer kristallinischen (angelassenen) Phase *C* existieren; *A* geht in *C* über durch Vermittlung einer Zwischenphase *M'* u. die *C*-Phase in *A* durch eine hiervon verschiedene Zwischenphase *M*. Den Beweis hierfür liefern die verschiedenen mechanischen Eigenschaften von *A* und *C*, die Mikrostruktur dieser Phasen, die optischen, elektrischen und thermoelektrischen Eigenschaften. Die duktilen Metalle Au, Ag, Pt, Cu, Pb zeigen sehr deutlich die Erscheinungen der Erhärtung und des Erweichens, während an den brüchigen Metallen Sb und Bi die bewegliche, durch die Eigenschaften des „Flieſsens" charakterisierte Zwischenphase *M* gut zu beobachten ist.

Die nähere Ausführung der *Phasentheorie der Metalle*, wonach der harte und der weiche Zustand gut charakterisierte Phasen eines Metalles sind, erfolgt im wesentlichen am Beispiel des *Silbers*. Eigentümlich ist, daſs der Übergang von hart zu weich thermisch irreversibel ist, indem keine Abkühlung den entgegengesetzten Vorgang hervorzubringen vermag; dieser Übergang von weich zu hart erfolgt

durch mechanische Bearbeitung, wobei an Stelle des kristallinischen Zustandes eine körnige, glasartige Struktur tritt. Die Zwischenphase *M* ist die des „Fliefsens", in welcher sich die Molekeln in einem Zustande ähnlich der einer (unterkühlten) Fl. befinden, und die an der Oberfläche von Metallen durch Polieren leicht erzeugt werden kann (vgl. Proc. Royal Soc. London **72**. 218; C. **1903**. II. 783); bei heftiger mechanischer Einw. (z. B. Hämmern) tritt diese Phase, die sich sonst meist auf Schichtdicken im Bereich der Molekularkräfte beschränkt, intermediär auch im Inneren auf. Die 2 Arten des Überganges $C \longrightarrow M \longrightarrow A$ u. $A \longrightarrow M' \longrightarrow C$ werden durch den Vergleich näher gekennzeichnet, dafs in der *M'*-Phase (beim Erhitzen über die Umwandlungstemperatur) die Bewegung der Molekeln der Bewegung der Uhrzeiger infolge der gespannten Feder im Inneren, in der *M*-Phase (beim Härten) dagegen die durch Drehung des Stellknopfes hervorgerufenen analog ist.

Wenn Stahl im Gegensatz zu reinen Metallen durch Temperaturerhöhung gehärtet wird, so ist dies der mechanischen Einw. von eingeschlossenen Gasen zuzuschreiben, welche das Metall auch bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes in der Phase *M* fest halten und so eine kristallinische Anordnung verhindern. Aufserdem werden die Verhältnisse durch die Ggw. fremder Stoffe sehr kompliziert, wobei aber voraussichtlich immer das allgemeine Schema $C \longrightarrow M \longrightarrow A$ u. $A \longrightarrow M' \longrightarrow C$ seine Geltung behalten wird. Die Erweichung der Metalle beginnt für Ag bei 230° und ist vollständig bei 265°; für Au sind die entsprechenden Werte 250 u. 280°, Cu 250 u. 290°, Mg 300 u. 360°. Nach der thermoelektrischen Methode wurde für Ag die Übergangstemperatur = 260° gefunden. Auch der Zeitfaktor (insbesondere Geschwindigkeit des Erhitzens) spielt eine grofse Rolle. — Betreffs der durch zahlreiche photographische Reproduktionen erläuterten einzelnen Angaben u. Schlufsfolgerungen mufs auf das Original verwiesen werden. (Philos. Mag. [6] **8**. 258—76. 1/8. [9/6.*].) MITTASCH.

Rathenau, *Calciumdarstellung*. Vf. gibt einen kurzen Abrifs der Geschichte der Ca-Darst. Bei dem Verf. des Vfs. berührt die Kathode den Schmelzflufs nur an der Oberfläche u. wird später hochgezogen, so dafs sich das Metall in Stangenform abscheidet. Vielleicht läfst sich das Ca als Reduktionsmittel und zu Legierungen verwenden. — In der Diskussion teilt MUTHMANN mit, dafs er ein Gemenge von $^2/_3$ $CaCl_2$ + $^1/_3$ CaF_2 in einem kupfernen Öfchen mit 80 Ampère u. 15—20 Volt elektrolysiert und bei Benutzung eines Fe-Stiftes, der anfangs die Oberfläche des Elektrolyten berührt, später heraufgeschraubt wird, sehr bequem gute Ausbeuten erhält. (Z. f. Elektrochemie **10**. 508—9. 22/7. [13/5.*] Berlin.) · W. A. ROTH-Berlin.

Bakhuis-Roozeboom, *Anwendung der Phasenregel auf die Gemische von Eisen und Kohlenstoff*. Vf. gibt an der Hand eines Temperaturzusammensetzungsdiagramms eine kurze Übersicht über den jetzigen Stand der Frage. Die Fe-Sorten bis zu 5% C werden behandelt. — Es scheint, dafs der Zementit bei allen Temperaturen ein instabiler Körper ist; doch tritt von allen Umwandlungen die Abscheidung von Zementit aus den Mischkristallen am leichtesten ein. Bei 800° scheint sich in dem Zementit eine Umwandlung zu vollziehen (α- und β-Zementit). Eine bei 600° auftretende Umwandlung weifs man noch nicht sicher zu deuten. Wenn der Zementit metastabil ist, würde das endgültige Gleichgewicht nur aus Fe und Graphit bestehen, ein Zustand, der praktisch nur bei langwieriger Erhitzung erreicht wird. (Z. f. Elektrochemie **10**. 489—91. 22/7. [13/5.*] Amsterdam.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Heyn, *Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen*. Während die Phasenlehre nur Aufschlufs über stabile Gleichgewichte liefert, läfst das Mikroskop Übergangszustände und dergl. erkennen. An der Hand von Dia-

grammen u. zahlreichen Mikrophotogrammen werden die Vorgänge beim langsamen Abkühlen und beim Abschrecken von Eisen-Kohlenstofflegierungen dargelegt. Die Umwandlung von β- in α-Eisen ist auf die Gefügeverhältnisse von geringem Einfluſs. Bei langsamem Abkühlen wachsen mit steigendem C-Gehalt die Flächenprozente des Perlits (inniges Gemenge von Ferrit und Zementit), bis der C-Gehalt 0,95% beträgt; oberhalb tritt Cementit neben Perlit auf, unterhalb Ferrit. Bei schnellem Abkühlen treten gefärbte Gefügebildner auf. Eine vollkommene „Unterkühlung", Konservierung des bei hoher Temperatur stabilen Zustandes durch schnelles Abkühlen, ist bei Eisen-Kohlenstofflegierungen nicht möglich. Das festgehaltene labile Gleichgewicht entspricht einem Zustande, der zwischen dem der Abschrecktemperatur entsprechenden stabilen u. dem der gewöhnlichen Temperatur entsprechenden stabilen Zustande liegt. Die Abschreckgeschwindigkeit ist von allergröſstem Einfluſs auf das Gefüge, wie an einigen Beispielen ausführlich gezeigt wird. Vf. bezeichnet mit „Martensit" das ganze Gemisch der beiden Bestandteile, deren einer weniger, deren anderer mehr als die eutektischen 0,95% C enthält, das sich beim schnellen Abkühlen von C-reichen Stahlen bildet. OSMOND bezeichnet die einzelnen Komponenten mit „Martensit" und „Austenit". Es ist noch nicht sicher, ob der Austenit wirklich eine besondere Phase ist. Der Martensit ist um so gröber ausgebildet, je weiter sein C-Gehalt von 0,95% entfernt liegt. Bei der Annäherung an diesen Wert ist der Zerfall gering. Man ätzt am besten mit 1 ccm konz. wss. HCl in 100 ccm absol. A. und wäscht mit A. Martensit erscheint farblos, Ferrit farblos und aufgeraucht, Zementit wird nicht angegriffen; daneben tritt bei nicht zu groſser Abschreckgeschwindigkeit ein ganz dunkel gefärbter Bestandteil, der „Troostit", auf, der einen Übergang von Martensit nach Perlit darstellt. Kleine Unterschiede in der Abschreckgeschwindigkeit können die B. von Troostit bewirken und verhindern. So zeigen häufig ein und dieselben Stäbe in der langsamer abkühlenden Mitte Troostit, an den Rändern nicht. Die Troostitmenge nimmt mit steigender Abschrecktemperatur ab. Mn-Gehalt wirkt der B. von Troostit entgegen. Der schnelle Temperaturabfall der erhitzten Legierungen erfolgt nicht sofort nach dem Abschrecken, sondern es tritt eine Verzögerungsperiode ein, in der bei nicht zu hoher Abschrecktemperatur hauptsächlich Troostit gebildet wird. Durch das Anlassen nähern sich die labilen Zustände infolge der erhöhten Diffusionsfähigkeit den stabilen; doch bleiben bei nicht zu starkem Erhitzen Ferrit und Zementit ungeändert; nur Martensit und Troostit werden identisch und gehen in „Sorbit" über, einem ganz innigen Gemisch von ferrit- und zementitähnlicher Substanz, die dem Troostit sehr nahe steht.

Vf. bezweifelt die Realität der von BAKHUIS-ROOZEBOOM bei etwa 1000° angenommenen Umwandlung: Martensit + Graphit $\rightleftarrows$ Carbid. Diese Hypothese erklärt den Einfluſs der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Graphitausscheidung nicht. Vf. glaubt, daſs der Graphit für erstarrtes Fe eine stabile, Carbid eine labile oder metastabile Phase ist, da sich beim Erhitzen von graphitfreiem, weiſsem Roheisen Temperkohle (Graphit) ausscheidet. Nur bei Unterkühlung kann sich Carbid bilden. Si vermindert die Neigung zur Unterkühlung, Mn befördert sie. — Die beim Erhitzen von weiſsem Roheisen ausgeschiedene Temperkohle liegt in einer Umgebung von Ferrit, also einer stabilen Phase, muſs also selbst stabil sein. Je höher der Si-Gehalt ist, um so niedrigere Temperaturen genügen zum Tempern, d. h. zum Erreichen des stabilen Zustandes. Das Ausscheiden von Temperkohle im erhitzten weiſsen Fe ist ein der „Entglasung" paralleler Vorgang, nur daſs beim Fe das labile und das stabile System kristallinisch sind. Der stabile Zustand wird meist nur an einigen Punkten des Fe erreicht. — Nach der Auffassung von BAKHUIS-ROOZEBOOM müſsten Graphit und Zementit nahe beieinander liegen, das ist aber

nicht der Fall. (Z. f. Elektrochemie **10**. 491—504. 22/7. [19/5.*] Charlottenburg.)
W. A. ROTH-Berlin.

Georg Kassner, *Über Selbstreinigung einer eisenhaltigen Manganlösung.* Vf. beobachtete, daſs eine 36,95%ige neutrale Mangansulfatlsg., welche 0,006% Fe_2O_3 enthielt, beim Stehen in einem lose mit Filtrierpapier bedeckten Becherglas nach einiger Zeit sämtliches Fe in Form eines braunen Nd. abschied. Diese Selbstreinigung, welche Vf. auf die Wirkung katalytischer Kräfte zurückführt, läſst sich für die Praxis zur Reinigung der Sulfate des Mn von einem etwaigen Fe-Gehalt, sofern nur das Fe in Oxydulform vorhanden ist, verwerten. (Arch. der Pharm. **242**. 407 bis 409. 11/8. Münster. Pharm. Abt. d. chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Philip Harrison, *Änderung der magnetischen Permeabilität von Nickel und Eisen mit der Temperatur.* Wie Vf. früher gezeigt hat (vgl. S. 87), ändern sich die verschiedenen physikalischen Eigenschaften von Ni u. Fe, wie thermoelektrische Kraft, elektrischer Widerstand und Ausdehnungskoeffizient, in ganz analoger Weise mit der Temperatur. Das Gleiche gilt, wie aus vorliegender Unters. zu ersehen, auch für die magnetischen Eigenschaften. Es ist hierbei angebracht, sich nicht auf den kritischen Punkt zu beschränken, an welchem der Magnetismus verschwindet, sondern das ganze kritische Intervall, von dem Punkte an, wo ein starker Abfall der Permeabilität beginnt, ins Auge zu fassen. Dieser Abfall tritt für Ni bei ca. 310° ein, die kritische Temperatur selbst ist 373—374°. Bei Fe sind die entsprechenden Temperaturen 760 und 855°. Hiermit steht im Einklange, daſs der Koeffizient des Peltiereffekts für Ni zwischen 290 und 375°, für Fe zwischen 750 und 860° eine Änderung erfährt, und der Koeffizient des elektrischen Widerstandes für Ni zwischen 320 und 375°, für Fe zwischen 750 und 850°. Die Übereinstimmung ist bei Ni besser als bei Fe, wahrscheinlich infolge gröſserer Reinheit des Metalls. (Philos. Mag. [6] **8**. 179—205. 1/8.) MITTASCH.

W. Marshall Watts, *Atomgewicht des Radiums und Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Elemente und ihren Spektren.* (Vgl. Philos. Mag. [6] **5**. 203; **6**. 64; C. **1903**. I. 553; II. 331.) Auf den Einwand von RUNGE (s. Philos. Mag. [6] **6**. 698; C. **1904**. I. 138), daſs die vom Vf. der Berechnung zu Grunde gelegten Linien nicht als homologe erwiesen seien, wird entgegnet, daſs das von RUNGE aufgestellte Kriterium einer gleichartigen Zerlegung im magnetischen Felde nur in wenigen Fällen angewendet werden kann, und daſs dafür andere, nicht minder sichere Kriterien vorhanden sind. Beide Gesetze des Vfs. sind, wenn auch nicht ganz allgemein gültig, doch vielfach zutreffend und darum gut brauchbar, wie an den Beispielen des Cd, Zn und anderer Metalle gezeigt wird. Die von RUNGE der Berechnung des Atomgewichtes vom Ra zu Grunde gelegte Methode gibt für höhere Atomgewichte zu groſse Zahlen. Zu dem von CURIE gefundenen Atomgewicht 228 (statt dem von RUNGE und PRECHT berechneten 258) gelangt man annähernd, wenn man — unter Annahme des RUNGEschen Gesetzes — Ra in die Reihe Be, Zn, Cd, Hg einordnet. Ähnlich wird in dieser Beziehung Mg besser mit Ca, Sr, als Zn, Cd zusammengestellt, Li und Na besser mit Cu, Ag, als K, Rb, Cs. (Philos. Mag. [6] **8**. 279—84. 1/8.) MITTASCH.

E. F. Smith und **F. F. Exner**, *Atomgewicht des Wolframs.* Die Vff. geben einen historischen Rückblick über die von anderen Autoren zur Atomgewichtsbest. benutzten Methoden und besprechen die Reinigungsverff., durch die Mo, Fe, Mn bisher entfernt wurden. Diese Elemente sind zum Teil als Komplexe nicht mit den bekannten Reagenzien nachweisbare Verbb. im Material enthalten. Sie besprechen des weiteren den Einfluſs, den die Ggw. der genannten Stoffe auf das Atomgewicht

ausübt, und geben endlich folgende modifizierte Methode der Atomgewichtsbestst. In einem Kolben von Jenenser Glas wird unter Vorsichtsmafsregeln Na_2CO_3 gegeben und im Vakuum bei 300° getrocknet, nach dem Abkühlen gewogen. Dann wird WoO_3 hinzugefügt und wieder gewogen. Durch Hinzufügen von W. läfst sich die Rk. der beiden Stoffe bewirken. Dampft man dann im Vakuum ein und wägt wieder, so kann aus dem Verlust von CO_2 das Atomgewicht gefunden werden. Bei orientierenden Verss. ergab sich als Wert 183,30—183,60. (Chem. News **90**. 37 bis 39. 22/8.) MEUSSER.

E. F. Smith und **F. F. Exner**, *Atomgewicht des Wolframs.* Nach mehreren erfolglosen Verss. zersetzten die Vff. Ammoniumparawolframat mit Salzsäure, lösten in NH_3 u. fällten wiederholt, bis die S. weifs war. Im weiteren Verlauf stellte es sich heraus, dafs bei diesem Verf. ein Chlorid als swl. Verunreinigung fiel, u. dafs die Fällung daher mit HNO_3 behandelt werden mufste, wobei eine heftige Rk. eintrat, und sich beim Kochen die S. abschied. Diese wandelten die Vff. mit NH_3 zum parawolframsauren Salze um, das sich nun als frei erwies von den in der vorhergehenden Mitteilung genannten Verunreinigungen und auch von P und Va. Durch Wolframtrioxyd wird Platin, Gold und Silber gleichmäfsig angegriffen. In Porzellantiegeln färbt es sich grün, wenn das Ammoniumsalz in ihm ohne weiteres erhitzt wird. Setzt man aber HNO_3 hinzu, bis NH_3 und HCl verjagt sind, dann zeigt das zurückbleibende Prod. keine Reduktion. Bei den Atomgewichtsbestst. nach TAYLOR mit Na_2CO_3 stellte es sich nun heraus, dafs die gewonnenen Zahlen zu grofse Differenzen zeigten, und schliefslich blieb nur ein Punkt als Fehlerquelle übrig, nämlich die Zersetzlichkeit von Na_2CO_3 bei längerer Wirkung höherer Temperatur. Sie versuchten nun, das normale wolframsaure Ag in Cyankalilsg. zu elektrolysieren, jedoch auch ohne den gewünschten Erfolg. (Chem. News **90**. 49—52. 29/8.) MEUSSER.

E. F. Smith und **F. F. Exner**, *Atomgewicht des Wolframs.* Die Vff. wollten das Verf. SCHNEIDERS in Anwendung bringen. Sie benötigten dazu reines und trocknes Cl. Zu diesem Zweck wählten sie den Entwicklungsapp. so grofs, dafs er mehrere Tage hindurch Gas lieferte. Das reine Cl liefsen sie dann in einem erhitzten (ca. 350°) Rohr auf das Metall einwirken, wobei bald die Rk. und B. von gelben, dann rotbraunen Dämpfen vor sich ging, u. im kälteren Teil schwarzblaue Nadeln des Hexachlorids sich abschieden. Letzteres kann in trockne Wägegläschen überführt werden. Bei ca. 60° erfolgt Zerfall des Hexachlorids, dessen D. 3,518 ist. Das Chlorid sollte zur Best. des Atomgewichts in das Oxyd verwandelt worden. In gewogene Porzellantiegel gaben sie gewogene Mengen Hexachlorid mit W. und erhitzten auf dem Wasserbade, wobei bei 60° der Zerfall zum hydratisierten Trioxyd vor sich ging. Zum Schlufs gaben sie etwas HNO_3 hinzu, dampften ein und erhitzten $^1/_2$ Stde. zur hellen Rotglut. Die D. des Trioxyds ist 7,157. Das Atomgewicht ist hiernach 183,98—184,04. Aus der Reduktion des Trioxyds konnte das Atomgewicht nicht ermittelt werden, da eine unauffindbare Fehlerquelle vorhanden war. Sie oxydierten schliefslich noch das reine Metall durch Erhitzen an der Luft mit möglichster Vorsicht. Die D. des Metalls ist 19. Das so gefundene Atomgewicht (O = 16) ist im Mittel 184,065, und aus beiden Methoden ergibt sich der wahrscheinliche Wert **184,05**. (Chem. News **90**. 66—68. 5/8.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Walther Löb, *Pyrogene Reaktionen und Dissociationsvorgänge.* Chemische Rkk. sind nur zwischen Stoffen mit freien Valenzen möglich. Durch Wahl der äufseren

Bedingungen kann man die Stoffe in den Zustand der Valenzbetätigung setzen; sie sind dann „ungesättigt", „dissociiert". Dissociation ist die Vorbedingung jeder chemischen Rk., doch kann man sie mit den gebräuchlichen Methoden nicht nachweisen. Die Dissociationsprodd. lassen sich nur aus den Rk.-Prodd. herleiten. Vf. gibt einen App. für pyrogene Rkk. bei beliebigem Druck und beliebiger Temperatur an (Rundkolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel, der mittels zweier Hg-Zuführungen einen Hitzdraht trägt, und mit seitlich eingeschliffenem Innenkühler). Die Stoffe mit vierwertigem C geben Dissociationsprodd. mit niedriger wertigem, die dann zu Komplexen zusammentreten. Unter Umständen sind solche Dissociationsprodd. existenzfähig (CO, Triphenylmethyl, Tolantrichlorid). Im Prinzip sind auch Phenyl, Methylen etc. darstellbar. Vf. entwickelt kurz folgende Anschauungen: 1. Die Annahme der Dissociation erklärt viele Rkk. ganz ungezwungen, wie an intramolekularen Umwandlungen von Stereoisomeren gezeigt wird (Weinsäure, Fumarsäure, wo Reste wie $\overset{\text{III}}{\underset{\text{HC}\cdot\text{OH}}{\overset{|}{\text{COOH}}}}$ oder $\text{COOH}\cdot\overset{\text{II}}{\text{C}}\cdot\text{H}$ reagieren). Vf. nimmt also statt freier oder halbfreier Rotation die Rk. zwischen wirklich getrennten Resten an. — 2. Die chemische Anziehung ist nicht auf eine rein elektrische zurückzuführen. Die Ionen reagieren nicht wegen, sondern trotz ihrer elektrischen Ladung, sie reagieren schwächer und langsamer als die gewöhnlichen Atome. Nur sind die Konzentrationsverhältnisse für die Rkk. so günstig, daſs sie darum schnell verlaufen. Die elektrolytische Dissociation stellt nur einen durch die Natur des Lösungsmittels maſsgebend bestimmten und häufig begünstigten Spezialfall der allgemeinen Dissociation dar. — 3. Die Valenz kann nicht als konstant angenommen werden, sondern sie ist eine Funktion der Versuchsbedingungen. Einflüsse, welche die dauernde Dissociation unterstützen, wie Temperaturerhöhung, verringern die Anzahl der tätigen Valenzen. Triphenyl u. dergl. müssen als beständige Dissociationsprodd. mit erniedrigter Valenz, nicht als Substanzen mit doppelter oder dreifacher Bindung angesehen werden. Durch Änderung des Mediums können die Existenzbedingungen der Dissociationsprodd. verschwinden; es finden die für die Dissociation charakteristischen Additionsrkk. statt. Vf. teilt VORLÄNDERS Ansicht, daſs der chemische Sättigungszustand eine Äuſserung der verschiedenen Kapazitäten der Elemente und Elementargruppen für positive und negative Elektrizität ist, nicht. — 4. Die mangelhafte Gültigkeit der Gasgesetze (cf. RAMSAY u. STEELE) können als Folgen von Dissociations- u. Associationserscheinungen gedeutet werden. (Z. f. Elektrochemie **10**. 504—8. 22/7. [13/5.*] Bonn.) W. A. ROTH-Berlin.

P. Lemoult, *Über einige Derivate der fünfbasischen Phosphorsäure* $P(OH)_5$. Die Tetranilidoderivate, $PCl(NHR)_4$, reagieren mit Natriumalkoholat verschieden, je nach der Natur des Radikals R. Ist R = Phenyl, so entsteht, gleichgültig, welches Alkoholat in Anwendung kommt, die Base $C_6H_5N : P(NHC_6H_5)_3$ (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 1666; C. **1903**. II. 427), ist R dagegen ein Homologes des Phenyls, so erhält man Derivate der fünfbasischen Phosphorsäure von der Formel $R'\cdot O\cdot P(NHR)_4$, wo R' ein Alkoholradikal bedeutet. Zur Darst. dieser letzteren Verbb., deren Molekül übrigens noch Kristallalkohol enthält, suspendiert man die Körper $PCl(NHR)_4$ in sd. A., setzt die genau berechnete Menge des korrespondierenden Natriumalkoholats zu, filtriert h. und kristallisiert die beim Erkalten ausfallende Verb. aus absolutem A. um. Bei der Darst. hat man jede Spur W. peinlich zu vermeiden, weil sonst mehr oder weniger weitgehende Zers. in $PO(NHR)_3$ und NH_2R eintritt.

Die *Verbindungen* $R'\cdot O\cdot P(NHR)_4$ schm. nahe bei 100°, zers. sich weiterhin unter Gasentw. u. erstarren dann wieder; sie sind ll. in den sd. Alkoholen, weniger

leicht in der Kälte und werden im allgemeinen durch die sd. organischen Lösungsmittel, wie Eg., Bzl. etc., zers. unter B. verschiedener Prodd., unter welchen sich aber stets die Körper $PO(NHR)_3$ befinden, wenn das Lösungsmittel W. enthalten hat. Die Verseifung durch wss. und alkoh. Alkalien führt zu denselben Körpern. Gegenüber Mineralsäuren verhalten sich die Verbindungen $R'\cdot O\cdot P(NHR)_4$ wie die Basen $RN : P(NHR)_3$, deren Salze dabei entstehen (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 815; C. **1904**. I. 1203). — *Verbindung* $C_2H_5O\cdot P[N^1HC_6H_4(CH_3)^3]_4\cdot C_2H_5OH$, grofse, weifse Kristalle, F. 114°. — *Verbindung* $CH_3O\cdot P[N^1HC_6H_3(CH_3)^{3,4}{}_2]_4\cdot CH_3OH$, perlmutterglänzende Blättchen oder grofse Kristalle, F. 98°. — *Verbindung* $C_2H_5O\cdot P[N^1HC_6H_3(CH_3)^{3,4}{}_2]_4\cdot C_2H_5OH$, Nadeln, F. 107°. Die beiden letzteren Verbb. sind in sd. Eg. l.; beim Erkalten scheidet die Lsg. weifse Blättchen vom F. 210° ab, die an sd. W. Essigsäure abgeben. — Der Kristallalkohol konnte den Verbb. bisher nicht entzogen werden, ohne dafs eine tiefgehende Zers. eintrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 409—11. [8/8.*].) DÜSTERBEHN.

E. Baud, *Über die Dimethylpyroarsinsäure.* Die wasserfreie *Monomethylarsinsäure* verliert beim Erhitzen im Ölbade in einem trocknen H-Strom auf 130° $^1/_2$ Mol. W. und geht dabei in *Dimethylpyroarsinsäure* über:

$$2CH_3\cdot AsO(OH)_2 = H_2O + CH_3\cdot AsO(OH)\cdot O\cdot AsO(OH)\cdot CH_3.$$

Bei dieser Rk. tritt eine Absorption von 5,207 Kal. ein. Lösungswärme in W. = —0,513 Kal. In Ggw. von W. erfolgt Rückbildung von Methylarsinsäure. Beim Erhitzen im H-Strom auf 170—180° zerfällt die Dimethylpyroarsinsäure gemäfs der Gleichung: $CH_3\cdot AsO(OH)\cdot O\cdot AsO(OH)\cdot CH_3 = 2CH_3OH + As_2O_3$ in Methylalkohol und Arsentrioxyd. Das Mononatriumsalz der Methylarsinsäure geht beim Erhitzen ebenfalls unter Wasserverlust in das Na-Salz der Dimethylpyroarsinsäure, $(CH_3)(NaO)AsO\cdot O\cdot AsO(ONa)(CH_3)$, über, welches in W. sich wieder in das Mononatriummethylarsinat zurückverwandelt. Das wasserfreie Dinatriummethylarsinat absorbiert, wenn es im Ölbade in einem CO_2-Strom auf 140° erhitzt wird, langsam CO_2 und liefert dabei gemäfs der Gleichung:

$$2CH_3\cdot As(ONa)_2 + CO_2 = Na_2CO_3 + (CH_3)(NaO)AsO\cdot O\cdot AsO(ONa)(CH_3)$$

Natriumcarbonat und Pyroarsinat. In Berührung mit W. zerfällt das Gemisch in Na_2CO_3 und Mononatriummethylarsinat. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 411 bis 413. [8/8.*].) DÜSTERBEHN.

A. M. Clover u. **A. C. Houghton**, *Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Anhydride und die Bildung von organischen Säuren, Peroxyden und Persäuren.* NEF (LIEBIGs Ann. **298**. 287) hat durch Einw. von H_2O_2 auf Essigsäureanhydrid das Acetperoxyd erhalten. Bei Verss., andere Peroxyde durch Einw. von Anhydriden auf H_2O_2 darzustellen, fanden Vff., dafs nur die Anhydride der einfacheren SS., d. h. solche Anhydride, die durch W. zers. werden, mit H_2O_2 reagieren. Auf die Anhydride komplexer SS. wirkt H_2O_2 auch in äth. Lsg. nicht ein.

CLOVER u. RICHMOND (Amer. Chem. J. **29**. 179; C. **1903**. I. 958) fanden, dafs Acetperoxyd durch W. zu Essigsäure u. Acetpersäure hydrolysiert wird. Der Gehalt einer Lsg. an Acetpersäure läfst sich auch bei Ggw. von Acetperoxyd und H_2O_2 bestimmen, und zwar durch Titration der aus (wenig überschüssigem) KJ in verd. mineralsäurefreier Lsg. sofort in Freiheit gesetzten Menge J_2 mittels Thiosulfat. H_2O_2 und Acetperoxyd wirken in solchen Lsgg. nur langsam auf KJ ein. H_2O_2 kann, ohne dafs die Oxydationswirkung der Persäuren auf Manganosalze zu Störungen führt, durch Titration mit $KMnO_4$ in viel überschüssige H_2SO_4 (2 n.) enthaltender Lsg. bestimmt werden. Der Gehalt an Acetperoxyd wird aus der

Differenz des Gesamtgehaltes der Lsg. an aktivem O berechnet. Vff. haben auf diese Weise die Bestandteile einer gesättigten Lsg. von reinem Acetperoxyd in käuflichem H_2O_2 (30,5 g pro Liter) sofort nach Herst. der Lsg. und dann in bestimmten Zeitintervallen ermittelt und fanden: 1. Nach 2 Stdn. beträgt die Menge des in der Lsg. als Persäure enthaltenen aktiven O gerade die Hälfte der ursprünglich als Peroxyd vorhandenen. Die B. der Persäure erfolgt demnach bedeutend schneller, als in wss. Lsg. (vgl. CLOVER u. RICHMOND l. c.). 2. Der H_2O_2-Gehalt der Lsg. nimmt schnell ab; allmählich verringert sich auch der Gesamtgehalt an aktivem O, doch ist der Verlust an H_2O_2 bedeutend größer, als der Verlust des Gesamtgehaltes an aktivem O. 3. An jedem Zeitpunkte ist die Gesamtmenge des als Peroxyd und Persäure vorhandenen aktiven O bedeutend größer, als die ursprünglich als Peroxyd zugegene Menge. Es wird demnach Persäure auf Kosten des aktiven O des H_2O_2 gebildet. Die Rk. verläuft wahrscheinlich im Sinne der Gleichung: $CH_3COO \cdot OOCCH_3 + H \cdot OOH = 2CH_3COOOH$. Daneben könnte auch, analog wie bei der Hydrolyse, die Rk. nach der Gleichung:

$$CH_3COO \cdot OOCCH_3 + H \cdot OOH = CH_3COOH + CH_3COOOOH$$

verlaufen und ein Derivat des hypothetischen Wasserstofftrioxyds gebildet werden, auf dessen Unbeständigkeit der Verlust an aktivem O eventuell zurückgeführt werden könnte.

Einw. wss. H_2O_2-Lsg. auf Essigsäureanhydrid. Wird Essigsäureanhydrid in wss. H_2O_2 gelöst, so enthält die Lsg. bald sowohl Acetpersäure, als auch -peroxyd. Die Persäure könnte durch Hydrolyse von primär gebildetem Peroxyd oder direkt durch Einw. von H_2O_2 auf das Anhydrid entstehen. Bei Unters. der Bildungsgeschwindigkeit beider Substanzen wurde gefunden, daſs die Persäure die zuerst gebildete Substanz darstellt. Die B. derselben beruht auf einer, analog wie bei Hydrolyse, entsprechend der Gleichung:

$$(CH_3CO)_2O + H \cdot OOH = CH_3COOH + CH_3COOOH$$

verlaufenden Rk. Durch Einw. der Persäure auf unverändertes Anhydrid wird sekundär Peroxyd gebildet. (CLOVER u. RICHMOND, l. c., haben gezeigt, daſs die Persäuren sehr reaktiv gegen leicht hydrolysierbare Verbb. sind. Acetpersäure wird auch in sehr verd. Lsgg. durch Essigsäureanhydrid fast vollkommen in Peroxyd umgewandelt.) Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Einw. von H_2O_2 auf Essigsäureanhydrid ist bedeutend größer, als bei der Einw. von H_2O auf das Anhydrid.

Propionsäureanhydrid reagiert mit H_2O_2 wegen seiner geringen Löslichkeit bedeutend langsamer, im allgemeinen aber in gleicher Weise, wie Essigsäureanhydrid.

Anhydride zweibasischer Säuren. *Saures Succinperoxyd*, $HO_2CCH_2CH_2 \cdot COO \cdot OOCCH_2CH_2CO_2H$. B. 25 ccm 7,5%ig. H_2O_2-Lsg. werden unter Schütteln mit 10 g gewöhnlichem, kristallisiertem *Bernsteinsäureanhydrid* versetzt, wobei die Temperatur 30° nicht übersteigen darf. Aus unregelmäſsigen Plättchen bestehender Nd., F. 128° unter Zers., beginnt bei 115° zu erweichen, l. in W., A., Aceton, Essigester; wl. in Ä.; unl. in Chlf., Bzl., Lg. Explodiert an offener Flamme, aber nicht durch Schlag oder Reibung. Zers. sich langsam an der Luft, beim Aufbewahren in gut verschlossenen Gefäſsen aber läſst sich nach mehreren Monaten keine Veränderung nachweisen. Durch W. wird es in gleicher Weise, wie andere Peroxyde (vgl. CLOVER u. RICHMOND, l. c.), aber schneller, als alle früher untersuchten Peroxyde zers. Von anderen Körpern des Peroxydtypus unterscheidet sich das Succinperoxyd dadurch, daſs es ebenso wie seine hydrolytischen Spaltungsprodd. auf KJ momentan einwirkt. Der Verlauf der Hydrolyse läſst sich deshalb nicht, wie bei anderen Peroxyden, bestimmen. Durch kleine Mengen von Manganosalzen

erhält eine Lsg. von Succinperoxyd sofort die tiefrote Färbung der Permangansäure. Die Rk. ist äußerst empfindlich für Spuren Mn. Rote Co-Salzlsgg. werden smaragdgrün gefärbt, wahrscheinlich infolge der B. eines Kobaltisalzes. Aus diesen Lsgg. wird durch Natriumacetat ein Nd. ausgefällt, der wahrscheinlich ein höheres Kobaltoxyd darstellt. Analog werden grüne Ni-Salzlsgg. purpurrot gefärbt. Die purpurrote Lsg. wird bei Zusat von Natriumacetat sofort grün unter Entw. von O_2. Beim Erhitzen zers. sich das Succinperoxyd, wie alle Peroxyde. Beim Eintragen der Substanz in sd. Xylol wird etwas weniger als 1 Mol. CO_2 auf 1 Mol. Peroxyd entwickelt. Aus der Xyllsg. scheidet sich beim Abkühlen ein kristallinisches Prod. aus (ca. 50% des angewandten Peroxyds), das als Hauptmenge Bernsteinsäureanhydrid und eine kleine Menge Adipinsäure enthält. Beim vollständigen Verdampfen der Xyllsg. hinterbleibt ein saurer gummöser Rückstand, der nicht identifiziert wurde. Eine kleine Menge des Peroxyds zers. sich demnach im Sinne der Gleichung:

$$HOOC \cdot CH_2CH_2 \cdot COO \cdot OOC \cdot CH_2CH_2 \cdot COOH = HOOC(CH_2)_4COOH + 2CO_2.$$

Die von VANINO u. THIELE (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 1724; C. **96**. II. 422) beschriebene und als Succinylperoxyd bezeichnete Verb. haben Vff. nach den Angaben der genannten Autoren dargestellt. Die Substanz kann nicht in reinem Zustande erhalten werden. Wenn sie überhaupt einheitlich ist, entspricht ihre Zus. sicherlich keiner einfachen Formel (vgl. RICHTER, „Chemie der Kohlenstoffverbindungen").

Succinmonopersäure, $HOOC \cdot CH_2CH_2 \cdot COOOH$. B. 10 g saures Succinperoxyd werden mit 75 ccm W. bei ca. 30° verrührt, bis vollkommene Lösung erfolgt ist (3—4 Stunden). Die Lsg. wird über H_2SO_4 im Vakuum stehen gelassen. Aus dem trockenen Rückstand, einem Gemisch aus Bernsteinsäure und Succinmonopersäure, wird die letztere durch 50° warmes Chlf. extrahiert. Große Kristalle (aus Chlf. + Ä.), F. 107° unter Zers. Ist in W. leichter l., als Bernsteinsäure. Ll. in A., Aceton, Essigester; l. in Ä.; wl. in Chlf. Ist fast geruchlos. Zers. sich beim Stehen, ist aber beständiger, als Benzopersäure. Wird das Peroxyd (mit Kieselgur gemischt) vorsichtig im Ölbade erhitzt, so wird etwas mehr als 1 Mol. CO_2 abgespalten. Bei der Dest. des Rückstandes geht zunächst W. und dann Akrylsäure über. Intermediär wird wahrscheinlich β-Oxypropionsäure gebildet, und die Zers. verläuft nach den Gleichungen:

$$1.\ HOOC \cdot CH_2CH_2 \cdot COO \cdot OH = HO \cdot CH_2CH_2 \cdot CO_2H + CO_2,$$
$$2.\ HO \cdot CH_2CH_2 \cdot CO_2H = CH_2 : CHCO_2H + H_2O.$$

Wird eine Lsg. der Succinmonopersäure mit Glutarsäureanhydrid versetzt, so entsteht *saures Succinglutarperoxyd*, $HOOC(CH_2)_2 \cdot COO \cdot OOC(CH_2)_2 \cdot COOH$, als kristallinischer Nd. F. 107° unter Zers., beginnt bei 105° zu erweichen, ll. in A., Aceton, Essigester; wl. in Ä. Besitzt geringere Oxydationsfähigkeit, als Succinperoxyd und macht deshalb aus KJ weniger schnell Jod frei. — *Saures Glutarperoxyd*, $HOOC(CH_2)_3COO \cdot OOC(CH_2)_3 \cdot COOH$, wird analog wie Succinperoxyd erhalten. F. 108° unter Zers., ll. in A., Aceton und Essigester; wl. in Ä.; swl. in Chlf. und Bzl. Wirkt im Gegensatz zum Succinperoxyd nur sehr langsam auf KJ ein. Bei der Zers. in sd. Xylol wird analog wie beim Succinperoxyd etwas Korksäure gebildet.

Wird ein Säureanhydrid in wss. H_2O_2 gelöst, so treten in der Hauptsache die folgenden Rkk. ein: 1. Gewöhnliche Hydrolyse mit W. 2. Eine analoge Rk. mit H_2O_2, die zur B. einer Persäure führt. 3. Einw. der Persäure auf das Anhydrid unter B. eines Peroxyds. 4. Gewöhnliche Hydrolyse des Peroxyds durch Wasser.

5. Einw. von H_2O_2 auf das Peroxyd unter B. von 2 Mol. Persäure und teilweisen Verlust von O_2, wahrscheinlich infolge intermediärer B. eines Derivats von H_2O_2. 6. Langsame Hydrolyse von Persäure und H_2O_2. 7. Langsame Zers. von Persäure und H_2O_2 unter Entw. von O_2. (Amer. Chem. J. **32**. 43—68. Juli. [13/2.] Ann. Arbor. Lab. of General Chemistry. Univ. of Michigan.) ALEXANDER.

Jean Effront, *Über die Amylase.* Vf. wendet sich gegen die Ansicht von FORD (S. 645), daſs die günstige Einw. des Asparagins und anderer Substanzen auf die *Verzuckerung der Stärke* nur der neutralisierenden Wirkung auf alkal. und andere schädliche, in der Stärke enthaltene Substanzen zuzuschreiben ist. *Asparagin* wirkt nur auf die ersten Prodd. der Hydratation der Stärke; je mehr diese vorgerückt ist, desto weniger sichtbar wird sein Einfluſs, z. B. bei Verzuckerung in der Kälte. Asparagin wirkt auf nach FORD dargestellte Stärke nicht als S., gröſserer Zusatz von *Essigsäure* verringert z. B. die Diastasewirkung, während eine erhebliche Menge Asparagin günstigen Einfluſs hat. Auf Grund einer gröſseren Anzahl von Verss. kommt Vf. zum Schluſs, daſs alle Aminosäuren günstigen Einfluſs auf die Amylase ausüben, dieser Einfluſs unabhängig von Temperatur u. Alkalitätsgrad ist u. sich auf alle natürlichen Stärken verschiedener Herkunft erstreckt, z. B. auf *Reisstärke*, *Kartoffelstärke*, *lösliche Stärke*, *Maisstärke*. — Bemerkenswert ist, daſs *Asparaginsäure* etwa gleich günstigen Einfluſs hat wie Asparagin, während *Succinamid* die diastatische Wirkung verzögert. Günstige Wirkung haben auch *Glykokoll*, *Sarkosin*, *Alanin*, *Leucin*, *Glutaminsäure*, *Hippursäure*, *Kreatinin*, *Kreatin* und die durch Einw. von Pepsin und Trypsin gebildeten *Hydratationsprodukte der Eiweiſsstoffe: Wittes Pepton*, *Kaseïnpepton* und *Fleischpepton*, während *Liebigs Fleischextrakt* nur schwächer beschleunigend wirkte. Ferner wurden geprüft: *Harnstoff*, *Methylaminchlorhydrat*, *Propylamin*, *Hydrazinsulfat*, *Hydroxylaminchlorhydrat*, *Acetamid*, *Propionamid*, *Butyramid*, *Alloxan*, *Äthylendiamin*. (Mon. scient. [4] **18**. 561—65. Aug. [12/8.] Brüssel. Lab. de l'Institut de Fermentations.) BLOCH.

Arthur L. Dean, *Über Inulin.* Vf. hat *Inulin* aus den Wurzeln von Dahlia variabilis, Inula Helenium, Helianthus tuberosus, Lappa minor und einem Gemisch von Solidagoarten (Klette und Goldrute sind noch nicht zur Darst. von Inulin benutzt worden)sowohl nach der früher üblichen Methode (Ausfällen des gereinigten Preſssaftes mit A.), als auch nach der 2. der von TANRET (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **9**. 629; C. **93**. II. 427) angegebenen Methoden (fraktionierte Fällung mit Baryt u. A.) dargestellt u. untersucht. Die Resultate werden folgendermaſsen zusammengefaſst: 1. Das aus den unterirdischen Speicherungsorganen der oben genannten Pflanzen gewonnene Inulin (in oberirdischen Pflanzenteilen wurde nur bei Artischockenstengeln Inulin gefunden) zeigt keine wesentlichen Differenzen und kann als gleichartig angesehen werden. 2. Inulin wird in den Speicherungsorganen von Lävulinen begleitet, welche die gleiche Zus. besitzen, wie Inulin, sich aber von demselben durch gröſsere Löslichkeit und eine geringere spezifische Drehung unterscheiden. 3. Eine bestimmte Grenzlinie zwischen Inulin und den Lävulinen läſst sich kaum ziehen; die physiologische Bedeutung einer solchen Trennung ist ziemlich problematisch. 4. Die erste der von TANRET (C. r. d. l'Acad. des sciences **116**. 514; C. **93**. I. 690) angegebenen Methoden (fraktionierte Fällung mit Barytw.) ist sehr langwierig u. von ziemlich zweifelhaftem Werte. Die 2. Methode, obgleich ziemlich zeitraubend, ist leicht durchführbar, aber mit Materialverlust verknüpft u. gibt ein Inulin, dessen Eigenschaften den Angaben TANRETs nicht entsprechen. 5. Die bei Anwendung von TANRETs Methoden gesammelten Erfahrungen setzen die Richtigkeit der Resultate TANRETs in Zweifel. 6. Bei Verss., reines Inulin darzustellen unter Anwendung der spezifischen Drehung als Kriterium der Reinheit,

wurden sehr wechselnde Resultate erhalten. Bei der Best. des Molekulargewichts nach der Gefrierpunktsmethode entsprach die Erniedrigung einem Mol.-Gew. von 2329, bei Zusatz von mehr Inulin ($[\alpha]_D$ = —38,6°) trat jedoch keine weitere Erniedrigung ein.

Zur Erklärung des anormalen Verhaltens des Inulins nimmt Vf. an, daſs die Pflanzenzelle in den Aufspeicherungsorganen Lävulose zu komplexen Verbb. der prozentualen Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $6(C_6H_{10}O_5)H_2O$ polymerisiert, die eine variable Zahl dieser Radikale in loser Bindung enthalten. Infolge des äuſserst lockeren Zusammenhaltens treten innerhalb oder auſserhalb der Pflanzenzelle sehr leicht Änderungen in der Gröſse u. Anordnung der Molekularaggregate ein, die geringe Differenzen in den Eigenschaften veranlassen. Es ist anzunehmen, daſs die Lävuline von gröſserer Löslichkeit aus Aggregaten bestehen, die eine geringere Anzahl molekularer Kerne enthalten, während das Inulin mit den gröſsten Molekülen und dem stärksten Drehungsvermögen an der Spitze der Reihe steht. Inulin selbst ist keine einzige, wohl definierte Verb., sondern bezeichnet eine Klasse von Verbb., die wegen der Geringfügigkeit der Differenzen als eine einzige Substanz angesehen worden sind. Die Versa. haben zweifellos ergeben, daſs Löslichkeit u. spezifische Drehung des Inulins nicht immer in gleicher Weise variieren.

Vf. schlägt vor, unter Inulin das Kohlehydrat oder Kohlehydratgemisch zu verstehen, das durch kalten, 60%igen A. leicht gefällt wird und ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D$ = —33 bis —40° besitzt, das unbestimmte Gemisch von geringerem Drehungsvermögen und gröſserer Löslichkeit aber Lävulingemisch zu nennen. (Amer. Chem. J. **32**. 69—84. Juli. Lab. of Plant Physiology. Sheffield Scientific School. Yale Univ.) ALEXANDER.

Oscar Piloty, *Über die Harnsäuregruppe. I. Über die Konstitution des Murexids und einiger ihm nahestehender Harnsäurederivate*, mitbearbeitet von **Karl Finckh**. Die Frage nach der Konstitution des Murexids ist immer noch eine offene; vor allen Dingen aber ist die bisherige Formulierung des Murexids eine sehr unbefriedigende, weil sie in keiner Weise die Ursache der intensiven Färbung der Murexidsalze erkennen läſst.

1. Abschnitt. a. Bildungsweisen des Murexids. Vf. bespricht die Darstellungsmethoden aus Harnsäure durch Oxydation mittels HNO_3, aus Alloxantin durch Einw. von NH_3 und aus Uramil durch Oxydation mittels HgO und empfiehlt folgendes einfache, vom Alloxantin ausgehende Verf.: In einer Schale löst man 25 g Ammoniumacetat in 100 ccm W. u. erwärmt auf 70°; alsdann neutralisiert man mit verd. NH_3, bis die Fl. in der Wärme ganz schwach nach NH_3 riecht, u. fügt 15 ccm 10%iges Ammoniak, das zuvor vollständig mit CO_2 gesättigt wurde, hinzu. Andererseits löst man 5 g Alloxantin in 200 ccm sd. W. und gieſst die etwa 80° h. Lsg. unter kräftigem Umrühren in die Lsg. der Ammoniumsalze. Unter CO_2-Entw. färbt sich das Gemisch tief violett, u. das Murexid kristallisiert sofort aus; sobald die Lsg. nur mehr schwach gefärbt ist, wird das Murexid abfiltriert und sorgfältig gewaschen. Das Filtrat bleibt noch einige Zeit klar, später setzt es etwas Uramil ab. Die Ausbeute u. Qualität des Murexids wird bedeutend schlechter, wenn man an Stelle von Ammoniumacetat andere Ammoniumsalze anwendet; dagegen kann bei diesem Vers. das Alloxantin durch ein Gemisch molekularer Mengen von Alloxan und dialursaurem Ammonium vertreten werden.

Die glatte B. des Murexids nach den beschriebenen Methoden zeigt, daſs sie, im Gegensatz zu LIEBIGs u. WÖHLERs Ansicht, nicht abhängig ist von der vorausgehenden B. von Uramil; es erscheint vielmehr als ganz klar, daſs das Uramil umgekehrt seine Entstehung erst einer sekundären Zers. des Murexids verdankt. Diese

Auffassung gibt auch eine Erklärung für die B. von Uramil aus Alloxantin und NH_4Cl an die Hand.

Schliefslich gibt Vf. noch eine, gute Resultate liefernde Methode zur Darst. von purpursaurem Kalium an: Man löst Dikaliumuramil bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur in W. und schüttelt die erkaltete Lsg. mit einer äth. Lsg. von Jod, bis die äth. Schicht nicht mehr entfärbt wird. Während dieser Operation erwärmt sich die Lsg. des Uramils ganz schwach, wird tief dunkelrot und läfst dann plötzlich purpursaures Kalium in reichlicher Menge fallen. Man filtriert, wäscht sorgfältig nach, bis das Waschw. tief gefärbt abläuft, und trocknet auf Ton.

b. Empirische Zusammensetzung des Murexids. Das Murexid enthält 1 Mol. Kristallw., das beim Stehen im Exsikkator über H_2SO_4 in wenigen Tagen verschwindet; bei 110° getrocknet, verliert es dann nichts mehr an Gewicht u. hat die Zus. $C_8H_8O_6N_6$. Das durch Umsetzung mit NaCl dargestellte saure purpursaure Natrium $C_8H_4O_6N_5Na$ enthält nach dem Ergebnis der Analyse ebenfalls 1 Mol. H_2O, das bei 110° noch nicht entweicht; bei 160° findet Gewichtsverlust statt, jedoch zers. sich dabei das Salz schon teilweise. Aufser diesem schon von Fritzsche entdeckten Na-Salz fanden Vff. noch zwei andere Na-Salze des Murexids, ein grünes und ein rotes; das erste hat die Zus. $C_8H_4O_6N_5Na, H_2O$ und ist als Isomeres des Fritzscheschen braunen Salzes anzusehen, das andere, rote, hat einen erheblich höheren Na-Gehalt und mufs als neutrales Salz, $C_8H_2O_6N_5Na_2 \cdot 3H_2O$, aufgefafst werden.

c. Zersetzung des Murexids durch Säuren. Durch SS. wird das Murexid völlig zersetzt, da die freiwerdende Purpursäure nicht existenzfähig ist. Nach angestellten Verss. wird bei der Zers. der Purpursäure in ganz wechselnden Mengen Uramil gebildet, und unter Umständen tritt dafür in erheblicher Menge Alloxantin auf.

2. Abschnitt. Bei der grofsen Labilität des Murexidmoleküls war nicht zu erwarten, dafs man einen Einblick in seine Konstitution durch analytisch festzustellende Veränderung des einmal gebildeten Moleküls gewinnen könne. Für die Lösung der Konstitutionsfrage blieben daher nur solche Wege übrig, die sich mit dem Studium des Mechanismus der zahlreichen Bildungsweisen beschäftigen. Diese letzteren lassen sich zurückführen auf drei typische Bildungsvorgänge: auf die Entstehung des Murexids aus Uramil durch Oxydation in alkal. Lsg., auf die Entstehung aus Alloxantin mit NH_3 u. Ammoniumsalzen u. endlich auf diejenige aus Uramil u. Alloxan. Die Bildungsweisen des Murexids aus Uramil durch Oxydation in alkal. Lsg. erforderten das vorangehende Studium der Einw. von Alkalien auf die letztere Verb.; dieses Studium hat zwar neue, auf das Uramil sich beziehende Ergebnisse gezeitigt, hat aber ebensowenig wie das Studium der Oxydation die Murexidfrage gefördert. Die Bildungsweisen des Murexids aus Alloxantin u. NH_3, resp. Ammoniumsalzen geben ebenfalls keinen Aufschlufs über die Konstitution des Murexids, da sich zwar beweisen liefs, dafs dem Alloxantin nicht die gebräuchliche Formel zukommt, aber eine bestimmte Anschauung über diesen Körper sich erst aus der gewonnenen Erkenntnis der Natur des Murexids selbst ergab.

Die Frage, ob die Purpursäure aufser den in den Ureïdringen befindlichen N-Atomen noch ein fünftes sekundäres N-Atom enthält, liefs sich durch ergebnislos verlaufende Verss., mit substituierten Aminen substituierte Murexide zu erhalten, dahin entscheiden, dafs dies nicht der Fall sei.

Es bleibt demnach nur noch übrig das Studium der B. von Murexid durch Einw. von Alloxan auf Uramil. Bei der Unvollständigkeit des Verlaufs dieses Vorgangs konnte dieser selbst keinen Aufschlufs über den Mechanismus der Rk. geben. Trotzdem hat das Studium der auf diesem Bildungstypus fufsenden Entstehungsweisen von murexidartigen Substanzen die Frage nach der Konstitution des Murexids

selbst einer endgültigen Lösung näher gebracht. Es hat sich gezeigt, daſs beim Ersatz des swl. Uramils durch andere passende Aminoverbb. das Alloxan bei diesen Rkk. als chinonartiger Körper funktioniert, und daſs die Erkenntnis des chinoiden Charakters des Alloxans der Schlüssel für die Aufklärung der meisten bisher noch unaufgeklärten, mit dem Murexid zusammenhängenden Fragen ist.

Vor allem ist es der Farbstoffcharakter des Murexids, der die Vermutung nahe legte, daſs dieser Körper auſser den Ureïdringen ein heterocyklisches Ringsystem enthält, das chromophore Eigenschaften besitzt. Man konnte hoffen, hinter die Natur der chromophoren Gruppe im Murexid zu kommen durch Ersatz des einen der beiden Komponenten durch aromatische Komplexe, die zur Farbstoffbildung in anderen Reihen benutzt werden, wenn es gelang, dabei ebenfalls Farbstoffe zu erzeugen, welche noch Ureïdringe enthalten. Diese Hoffnung hat sich durch den Vers. als gerechtfertigt erwiesen.

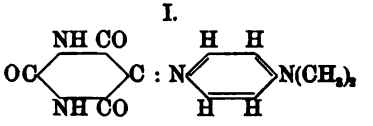
Mischt man ein Mol. Alloxan u. ein Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin in konz. alkoh. sd. heiſsen Lsgg., so färbt sich die Fl. rot und alsbald tief dunkelblau, und sehr bald scheidet sich das *Dimethylureïdindoanilin*, $C_{12}H_{12}O_3N_4$, als dunkelblau gefärbte, in W. und A. swl., in Ä. unl. Kristallmasse ab, die in trockenem Zustande ein undeutlich kristallisiertes, dunkelblaues Pulver mit stark ausgebildetem, grünem Metallglanz und bronzefarbigem Strich ist. Die Substanz löst sich in Alkalien und NH_3 mit tief dunkelblauer Farbe, jedoch ist die alkal. Lsg. nur kurze Zeit beständig. Besser als die Dimethylverb. läſst sich das *Tetramethylureïdindoanilin*, $C_{14}H_{16}O_3N_4$, charakterisieren, das unter Anwendung von 1,3-Dimethylalloxan nach den gleichen Methoden gebildet wird, wie die Dimethylverb.; blaue Prismen mit stark grün glänzendem Oberflächenschimmer, F. 168°. Gegen Alkalien u. SS. ist die Substanz ebenso unbeständig, wie das Dimethylprod.

Ganz ähnlich wie Dimethyl-p-phenylendiamin wirkt p-Aminophenol auf das Alloxan, sowie auf sein 1,3-Dimethylderivat oder auf das Dibromsubstitutionsprod., die Dibrombarbitursäure, unter B. von *Ureïdindophenolen*.

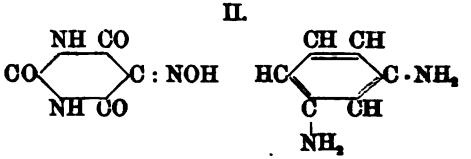
Die als Ureïdindoaniline und Ureïdindophenole bezeichneten Verbb. aus den Alloxanen und aromatischen Aminoverbb. werden, nach den Analysen, sowie nach ihrem Zerfall in die Komponenten unter Wasseraufnahme, durch Kondensation unter Wasseraustritt gebildet, u. zwar findet der Wasseraustritt jedenfalls zwischen dem mittleren CO der Malonsäurekette und der Aminogruppe des aromatischen Komplexes statt, so daſs für das Dimethylureïdindoanilin die Formel I. gefolgert werden muſs. Die Farbstoffnatur der auf diese Weise entstehenden Alloxanderivate zwingt dazu, anzunehmen, daſs dem Alloxan bei diesen Rkk. die Eigenschaft des Chinons zukommt, als chinoider Körper farbstoffbildend zu wirken.

Eine direkte Bestätigung der Chinonnatur des Alloxans kann im Verhalten eines einfachen Dexivats desselben, der Violursäure, gegenüber m-Phenylendiamin erblickt werden; die Violursäure greift mit der Oximinogruppe in den Benzolkern des m-Diamins ein, und zwar, wie aus der Azinbildung hervorgeht, in o-Stellung zu einer NH_2-Gruppe (s. Formel II.).

I.



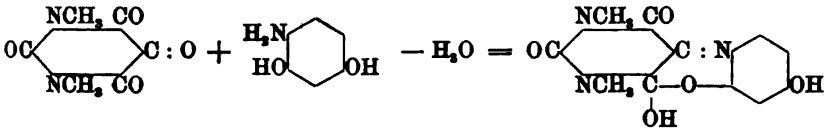
II.



Daſs der Eingriff des Ureïdrestes in p-Stellung zur anderen NH_2-Gruppe erfolgt, ist zwar vorläufig nicht bewiesen, aber sehr wahrscheinlich. Wie sich aus Violursäure und m-Phenylendiamin das *Ureïdaminoazin* bildet, so entsteht aus Di-

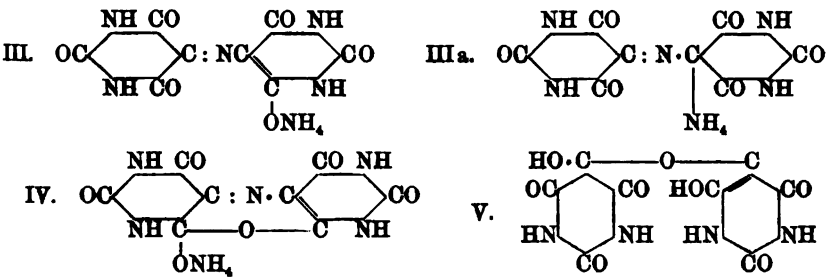
methylviolursäure und ebenfalls m-Phenylendiamin das *Dimethylureïdaminoazin*, beides Farbstoffe, die durch die gelbe Farbe, die grüne Fluoreszenz der verd. Lsgg., die kirschrote Farbe der Lsg. in konz. H_2SO_4, die schwache Basizität der dimethylierten und die schwache Acidität der nicht methylierten Verb. als Farbstoffe der Azin- oder Chinoxalinreihe charakterisiert sind.

Aus der Erkenntnis, daſs das Alloxan ein chinonartiger Körper ist, ergibt sich die Lösung der Frage nach der Konstitution des Alloxantins u. die Wahrscheinlichkeit, durch passende Wahl derjenigen Komponente, die keinen Ureïdring enthält, Verbb. zu gewinnen, die sich in ihren Eigenschaften derart an diejenigen des Murexids annähern, daſs daraus ein Schluſs auf die Konstitution des letzteren gezogen werden kann. Ersetzt man die eine Komponente bei der Murexidbildung, das Uramil, durch 1-Amino-2,4-dioxybenzol (Aminoresorcin), so gelangt man zu Verbb., die zur Klasse der Oxazonfarbstoffe gehören; so entsteht aus Alloxan und Aminoresorcin das *Ureïdoxyoxazon*, aus Dimethylalloxan und Aminoresorcin das *Dimethylureïdoxyoxazon*, die sich nach dem Schema:

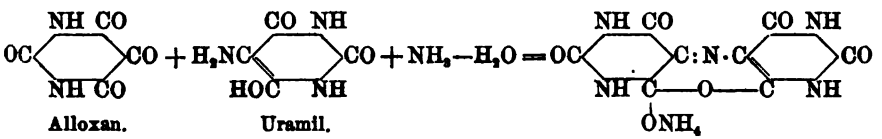


bilden.

Um zu einem Schlusse hinsichtlich der Konstitution des Murexids durch Vergleich dieses Körpers mit einem der beschriebenen Ureïdfarbstoffe zu gelangen, kann man nur die Ureïdindophenole und Ureïdoxyoxazone in Betracht ziehen. Dann lassen sich für das Murexid die Formeln III. (resp. die tautomere Form IIIa.) und IV. aufstellen:



Vff. halten es für zweckmäſsiger, anzunehmen, daſs sich das Murexid nach Art der Oxyazone bilde, und daſs ihm daher Formel IV. zuzuerteilen sei, da es ein an sich sehr beständiger Körper und darin den Indophenolen wenig ähnlich ist. Es würde sich hiernach das Murexid aus Alloxan und Uramil nach folgendem Schema bilden:

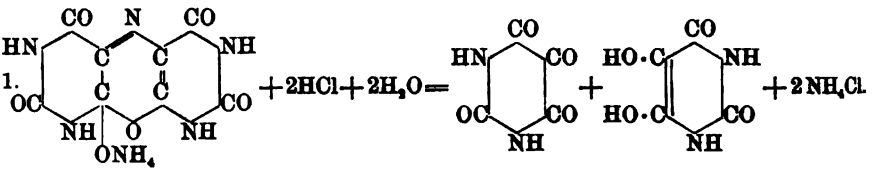


Alloxan. Uramil. Murexid (Diureïdoxazonammonium).

Die Farbstoffnatur des Murexids hat seine Ursache in dem Chinoncharakter des Alloxankerns, und die Beständigkeit in der B. des Oxazonringes; der die beiden Ureïdringe verknüpfende Stickstoff ist tertiär gebunden, woraus folgt, daſs substi-

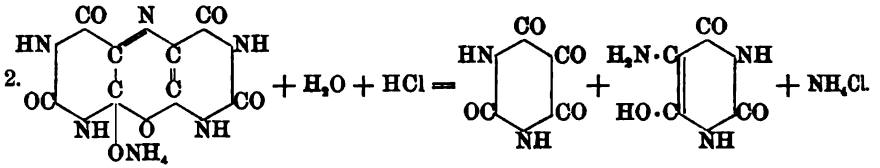
tuierte Murexide nicht darstellbar sind, was nach angestellten Verss. auch tatsächlich unter keinen Umständen möglich war, und die Existenz zweier isomerer Mononatriumsalze erklärt sich aus der unsymmetrischen Struktur der beiden Ureïdkerne.

Die Spaltung des Murexids mit SS. in Uramil, Alloxan und Alloxantin findet eine befriedigende Erklärung dadurch, daſs sich zwei Vorgänge nebeneinander abspielen:



Murexid. Alloxan. Dialursäure.

Die Spaltung erfolgt in NH_3, Alloxan und Dialursäure (= Alloxantin).



Murexid. Alloxan. Uramil.

Die Spaltung erfolgt in Alloxan und Uramil.

Die einzige Eigenschaft des Murexids, welche auf den ersten Blick keine befriedigende Erklärung findet, ist die leichte Spaltung desselben durch SS., während man nach der Beständigkeit der Ureïdoxazone und der Oxazone überhaupt eine gröſsere Beständigkeit gegen SS. auch beim Murexid scheinbar erwarten dürfte.

Über die Konstitution des Alloxantins. Da das Alloxan als farbstoffbildender Komplex den Vergleich mit dem Chinon herausfordert, und da das Alloxantin das Prod. einer unvollständigen Reduktion des Alloxans ist, so liegt es nahe, diesen Vorgang mit der unvollständigen Reduktion des Chinons zu vergleichen. Das Prod. dieser Rk. ist das Chinhydron, eine lockere Verb. von Chinon mit Hydrochinon. Ein Vergleich der Eigenschaften des Alloxantins und des Chinhydrons, resp. seines Analogons, des Phenochinons, zeigt so groſse Übereinstimmung, daſs darin ein neuer Beweis für die Chinonnatur des ersteren erblickt werden muſs, und die Konstitutionsbetrachtungen, welche für die letzten Verbb. gelten, auch auf das Alloxantin Anwendung finden können.

Um die Frage der Chinonnatur des Alloxans zu erschöpfen, ist es notwendig, eine Entscheidung darüber herbeizuführen, welche von den vier im Alloxanmolekül vorhandenen Ketongruppen den bestimmenden Einfluſs auf diesen Charakter des Alloxans besitzen, ob die Gruppen 1,4 dasselbe als p- oder die Gruppen 1,2 als o-Chinon erscheinen lassen. Auch kann dann erst für das Alloxantin eine Formel aufgestellt werden, welche auch diesem Punkte genügt. Eine allen bisher bekannten Eigenschaften des Alloxantins entsprechende Vorstellung gibt die Formel V., die ohne hypothetische Grundlage den Zusammenhang mit dem Chinhydron erkennen läſst und daher nicht nur annehmbar, sondern auch nützlich erscheint. (LIEBIGs Ann. **333**. 22—71. 4/6. [9/2.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wiss.) HELLE.

Ernst Erdmann, *Oxydationsprodukte des p-Phenylendiamins.* (I. Mitteilung.) Vf. hat über die Oxydation des p-Phenylendiamins eine systematische Unters. begonnen und berichtet in der vorliegenden, ersten Mitteilung über die Einw. kalter

Kaliumpermanganatlsg. auf die Base. Läfst man $KMnO_4$ in 1%iger wss. Lsg. zu einer Lsg. von *p-Phenylendiamin* fliefsen, so findet schon in der Kälte augenblickliche Entfärbung statt, das Molekül des Diamins wird aufgespalten; der N geht zum weitaus gröfsten Teil in NH_3 über, ein kleiner Teil wird in Blausäure verwandelt. Die Menge des gebildeten Ammoniaks kann bis zu 91% der Theorie steigen, die Blausäurebildung, die sich auch durch den Geruch bemerkbar macht, findet in günstigen Fällen bis zu einem Betrage von 2% der theoretisch möglichen Menge statt. Analytische Belege u. Details über die angewendeten Bestimmungsmethoden sind der Abhandlung beigefügt. — Vf. spricht mit aller Reserve und unter Vorbehalt die Ansicht aus, dafs die bekannten toxikologischen Wirkungen des p-Phenylendiamins — in stärkeren Dosen ist es ein ausgesprochenes Krampfgift — in dieser Blausäurebildung bei der Oxydation ihre Erklärung finden dürften. Gestützt wird diese Auffassung durch die Rk. des Blutes mit p-Phenylendiamin vergifteter Tiere auf Guajakkupfersulfatpapier. — Aufser den genannten Prodd. treten bei der Oxydation noch Oxalsäure und CO_2 auf. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2776 bis 2780. 23/7. [30/6.] Halle a. S. Univ.-Lab. f. angew. Ch.) HÖNIGSBERGER.

Paul Thibault, *Über das Protokatechusäureanilid.* Nachdem sich das nach dem Verf. von H. SCHIFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**. 2589) dargestellte Anilid als stark arsenhaltig (7,37—8,59% As) erwiesen hatte, schlug Vf. mit Erfolg folgenden Weg ein. Er löste 30 g Protokatechusäure in 60 g Anilin, setzte 15 g $POCl_3$ in kleinen Portionen hinzu, erhitzte die M. bis zum Aufhören der HCl-Entw. im Ölbade auf 120°, nahm das gebildete Anilid in 15%ig. Sodalsg. auf u. fällte es aus dieser Lsg. durch verd. HCl wieder aus. Prismatische Kristalle aus A., F. 154 bis 156°, l. in A., Ä., Chlf., swl. in sd. W., zers. sich gegen 180° in seine Komponenten. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 920—22. 5/8.) DÜSTERBEHN.

O. Lutz, *Über die Benzylimide von Giustiniani.* Es werden zunächst die Gründe erörtert, welche den Vf. bewogen, sowohl die Arbeit von GIUSTINIANI (Gaz. chim. ital. **22**. I. 169; **23**. I. 173; C. **92**. I. 435. 743; **93**. I. 256. 696), als diejenige von LADENBURG und HERZ (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 1582; C. **97**. II. 353) kontrollierend zu wiederholen. Als Ausgangsmaterial diente hierbei nicht nur das saure äpfelsaure Benzylamin, sondern auch die optisch isomeren Benzylmalamidsäuren (S. 439), welche beim Erhitzen glatt in W. und die entsprechenden Benzylimide zerfallen. Das Ergebnis der zahlreichen Verss. läfst sich kurz, wie folgt zusammenfassen:

Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren *Benzylamin* entsteht nur ein linksdrehendes Imid im Gemenge mit seinem racemischen Isomeren. Das „α-Imid" von GIUSTINIANI existiert nicht. — Aus dem Imidgemenge läfst sich durch fraktionierte Kristallisation aus W. ein reines aktives Imid nicht gewinnen. Das Imid von LADENBURG u. HERZ vom F. 102° ist daher auch kein Individuum, sondern ein Gemisch aus l- u. r-Benzylmalimid. — Die optisch isomeren Benzylimide lassen sich in reiner Form aus den entsprechenden Benzylmalamidsäuren leicht darstellen. — Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Benzylamin tritt in bedeutendem, beim Erhitzen der Benzylmalamidsäuren (in gleicher Weise) in kaum bemerkbarem Mafse Racemisierung ein. — Bei der Aufklärung dieser Tatsachen leisteten die von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (Z. f. physik. Ch. **28**. 494; C. **99**. II. 802) auf Grund der Phasenregel aufgestellten Gesetzmäfsigkeiten über die Löslichkeiten und FF. von Gemischen optisch isomerer Verbb. vorzügliche Dienste.

Die Benzylimide in reiner Form lassen sich nur durch Erhitzen der Benzylmalamidsäuren darstellen: *r-Benzylmalimid*, $\underline{CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NC_7H_7}$, vom F.

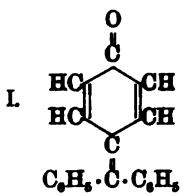
118°; ll. in h. W., A., Aceton; Blättchen und Nadeln, je nach dem Kristallisationsmittel; monoklin. Ausbeute 70%. Gibt mit Benzoylchlorid *r-Benzoylbenzylmalimid* in fast theoretischer Ausbeute; Nädelchen vom F. 100—101°; unl. in W.; ll. in h. Methylalkohol, Aceton, Benzol. — *d-Benzylmalimid* vom F. 105°; rhombische Nadeln. $[\alpha]_D^{18}$ in reinem A. für $c = 2$ ist $+58{,}67°$. — Die gleichen Eigenschaften zeigt das gleichfalls dargestellte reine *l-Benzylmalimid* vom F. 105°. $[\alpha]_D^{18}$ für $c = 2$ ist 58,86° in A. — *d-Benzoylbenzylmalimid* bildet kleine Nadeln vom F. 127°; $[\alpha]_D^{18}$ für $c = 2$ in reinem Aceton ist $+24{,}7°$. (J. f. pr. Chem. **70**. 1—18. 3/8. [12/5.] Riga. Lab. d. Polytechn.) LUTZ.

Edward Kremers, *Amerikanisches Fichtenteeröl*. Vf. hatte Gelegenheit, zwei durch trockene Dest. der harzreichen Fichtenwurzeln und Rektifikation mit Kalkmilch gewonnene äth. Öle zu untersuchen. Die Öle waren terpentinölähnlich, zeigten aber empyreumatischen Beigeruch. Die Eigenschaften waren: D^{15}. 0,856 bis 0,860, $\alpha_D = +13° 40'$, Kp. 154—180°. Der Hauptbestandteil ist augenscheinlich *Pinen*, daneben *Dipenten*. (Pharmaceut. Review **22**. 150—52.) HESSE.

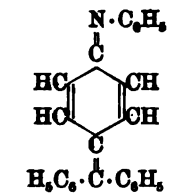
I. W. Brandel, *Das ätherische Öl von Monarda citriodora*. Aus 50 Pfund getrocknetem, blühendem Kraut wurden 200 g = 1% eines rötlichen Öles, D^{20}. 0,9437 erhalten, Gehalt an Phenolen: 65,6%, an Citral: 1,2%. Durch Ausfrieren der Phenole ließ sich kein Thymol abscheiden, nur geringe Mengen Hydrothymochinon, F. 140°, die Hauptmenge bestand aus *Carvakrol*. Die Nichtphenole zeigten Kp. 165—230°. Die Ggw. von Cymol und Limonen konnte noch nicht einwandsfrei nachgewiesen werden. (Pharmaceut. Review **22**. 153—55.) HESSE.

Adolf Baeyer und **Victor Villiger**, *Dibenzalaceton und Triphenylmethan*. (5. Mitteilung.) In einer vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1183; C. **1904**. I. 1147) über die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe haben die Vff. angekündigt, daß die mehrfach amidierten Farbstoffe dieser Gruppe sich ganz analog dem Monoaminotriphenylcarbinol (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 597; C. **1904**. I. 885) verhalten, d. h. so, wie es die chinoide Theorie erfordert. In der vorliegenden Abhandlung erfolgt nun eine ausführliche Mitteilung der gewonnenen Resultate, die nicht nur im vollen Einklang mit der jetzt herrschenden Theorie stehen, sondern derselben auch die noch fehlende experimentelle Begründung geben, indem es gelang, in der phenylierten Chinoniminen beständige Formen der echten Farbbasen aufzufinden und durch sie das Verhalten der von HOMOLKA entdeckten unbeständigen Fuchsinbase aufzuklären. Aus dem allgemeinen Teil der Abhandlung ist hervorzuheben, daß die Vff. die verschiedenen herrschenden oder herrschend gewesenen Ansichen über die *Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe* u. der ihnen zu Grunde liegenden Farbbasen auf Grund des neuen experimentellen Materials kritisieren. Für die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe erscheint ihnen die allgemein übliche NIETZKIsche Chinonformel als der richtigste Ausdruck, während sie nach Auffindung der Chinoniminbasen von der Unrichtigkeit der ROSENSTIEHLschen Formel überzeugt sind. Diese Auffassung wurde noch durch folgenden Vers. bestärkt: Setzt man zu der alkoh. Lsg. von *Hexamethylviolett* eine Lsg. von Na-Äthylat, so entfärbt sich die Fl. momentan unter B. des Äthyläthers des Hexamethylpararosanilins. Nimmt man dagegen statt des Violetts Fuchsin oder Neufuchsin, so färbt sich die Fl. infolge der B. der Chinoniminbase intensiv braun und entfärbt sich bei Anwendung von Alkoholen. Nach der ROSENSTIEHLschen Formel ist nicht einzusehen, weshalb der Verlauf der Rk. bei einer vollständig alkylierten Base ein anderer ist, als bei der nicht alkylierten, während für die NIETZKIsche Formel, wie die Vff. weiter ausführen, die Erklärung dieser Verschieden-

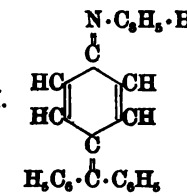
heit keine Schwierigkeit bietet. — Die Unterss. von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 278. 752; C. **1900**. I. 595. 903) über die Farbbasen der Triphenylmethanreihe, namentlich die Best. der Leitfähigkeit des Systems Farbsalz + 1 NaOH haben zu dem Schlufs geführt, dafs die echten Farbbasen die Formel eines Ammoniumhydroxyds besitzen. Die Vff. sind zu anderen Beobachtungen gelangt. Sie beschreiben Verss., welche zeigen, dafs die Beobachtungen von HANTZSCH nicht genügen, um den überzeugenden Beweis für die Existenz der Ammoniumhydroxyde zu erbringen. Da sich die Argumentierungen der Vff. in Kürze nicht gut wiedergeben lassen, sei diesbezüglich auf das Original verwiesen. Hervorzuheben ist, dafs die Verss. einen gewissen Unterschied zwischen Fuchsin u. den vollständig alkylierten Farbstoffen ergaben. Die Vff. gelangen daher schliefslich zu dem Resultat, dafs als echte Farbbase des Fuchsins nicht das Ammoniumhydroxyd, sondern die HOMOLKAsche Iminbase anzusehen ist, während beim Hexamethylviolett, u. überhaupt bei allen vollständig alkylierten Basen, das Ammoniumhydroxyd zwar die echte Farbbase vorstellt, aber so unbeständig ist, dafs man sie als im chemischen Sinne existenzfähig nicht bezeichnen kann. Darnach kommt die Umwandlung einer Ammoniumbase in eine Pseudobase nur bei den vollständig alkylierten Farbsalzen in Betracht. — Die Nomenklatur der Farbsalze und Farbbasen ist wissenschaftlich noch nicht geschaffen, was zum Teil wohl dem Umstande zuzuschreiben ist, dafs man die chinoiden Farbbasen nicht kannte u. sich scheute, eine Nomenklatur auf Grund hypothetischer Gebilde aufzubauen. Dieses Hindernis fällt jetzt weg. Als Grundlage der Nomenklatur wählen die Vff. die von BISTRZYCKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2335; C. **1903**. II. 440) entdeckte Muttersubstanz des Aurins, das *Diphenylchinomethan* (I.), und nennen sie *Fuchson*, das davon sich ableitende Imin



I. Diphenylchinomethan. Fuchson.



II. Phenylimid d. Diphenylchinomethans. Fuchsinphenylimin.



III. Chlorhydrat d. Diphenylchinomethanphenylimids. Fuchsonphenylimoniumchlorid.

Fuchsonimin u. dessen salzsaures Salz *Fuchsonimoniumchlorid* (der Name *Imonium* bedeutet eine Ammoniumgruppe, in welchem sich eine doppelte C-Bindung, die Imingruppe, befindet). Eine allgemein systematische Nomenklatur ist leicht zu bilden.

Experimenteller Teil. Derselbe gliedert sich in drei Kapitel: I. in einen Nachtrag zur Beschreibung der Abkömmlinge des Monoaminotriphenylcarbinols, und in eine Unters. über die Abkömmlinge II. des Di-p-aminotriphenylcarbinols und III. des Tri-p-aminotriphenylcarbinols.

Kapitel I. In der IV. Mitteilung (vgl. oben) sind das Monotriphenylcarbinol und sein Phenylderivat ausführlich beschrieben. Von den N-alkylierten Abkömmlingen dieser Reihe werden jetzt noch die Methylderivate erwähnt. Das *p-Dimethylaminotriphenylcarbinol*, $C_{21}H_{21}ON$, entsteht durch Kondensation von Benzophenonchlorid und Dimethylanilin in Ggw. von Chlorzink; es wird über sein oxalsaures Salz gereinigt; farblose Nadeln aus Ä.-Lg.; F. 92—93°; ll. in Chlf. und Bzl.; weniger in A. u. Ä.; l. in SS. mit orangeroter Farbe; färbt tannierte Baumwolle orangerot. Saures Oxalat, $C_{21}H_{21}ON \cdot C_2H_2O_4$, weifse Blättchen. *p-Monomethylaminotriphenylcarbinol*. Kondensiert man Benzhydrol mit Monomethylanilin in Ggw. des salzsauren Salzes des letzteren, so erhält man neben einer in A. wl.

tertiären Base *Monomethylaminotriphenylmethan* in öligem Zustand, welches durch sein Chlorhydrat gereinigt wird. Durch Oxydation seiner Acetylverb. mit frisch gefälltem Braunstein entsteht das Acetylmethylaminotriphenylcarbinol, welches durch Kochen mit 30%iger H_2SO_4 verseift wird. Das erhaltene Carbinol löst sich in Mineralsäuren mit orangeroter Farbe.

Kapitel II. Abkömmlinge des Di-p-aminotriphenylcarbinols. 1. Gruppe des DÖBNERschen Violetts. Da das von DÖBNER selbst für die Darst. dieses Farbstoffs angewandte Verf. (LIEBIGs Ann. **217**. 242) nicht zu reinen Präparaten führt, gingen die Vff. vom Di-p-aminotriphenylmethan aus, dessen Acetylverb. durch Oxydation und nachherige Verseifung leicht in das gewünschte Carbinol überführbar ist; das *Di-p-aminotriphenylmethan* wurde aus Benzaldehyd, Anilin und salzsaurem Anilin bereitet. *Diacetyldi-p-aminotriphenylmethan*, $C_{23}H_{22}O_2N_2$, Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 233—234°; sl. in Eg. und Essigsäureanhydrid, sonst wl.; liefert durch Behandlung in Eg.-Lsg. mit gefälltem Braunstein und verd. H_2SO_4 unter Eiskühlung *Diacetyldi-p-aminotriphenylcarbinol*, $C_{23}H_{22}O_3N_2$. Prismen aus Eg., F. 266—267°; wl. Durch Kochen mit 30%iger H_2SO_4 geht es in *Di-p-aminotriphenylcarbinol*, $C_{19}H_{16}ON_2$, über, welches durch Überführung in sein Pikrat und seinen Methyläther zweckmäßig gereinigt wird; Prismen aus Pyridin; F. (im auf 160° vorgewärmten Bade) 173—175°; bei langsamerem Erhitzen ca. 167° (wegen beginnender Anhydrisierung); wl. in Ä. und k. Bzl., leichter in AA. und Xylol, ll. in Pyridin. Ist bei 180° nahezu vollständig anhydrisiert. Die Farbsalze des Carbinols (*p-Aminofuchsonimoniumsalze*) entstehen leicht beim Erwärmen desselben mit verd. SS.; sie kristallisieren gut, sind in W. wl. u. zeigen in dieser Lsg. bezüglich der Farbe täuschende Ähnlichkeit mit den Salzen der Übermangansäure; durch überschüss. SS. geht die Farbe in orange über. Chlorid, $C_{19}H_{17}N_2Cl$, grünmetallisch glänzende Prismen; ll. in A. — Pikrat, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, schwarze Prismen. — *Di-p-aminotriphenylcarbinolmethyläther*, $C_{20}H_{20}ON_2$ (vgl. auch oben), entsteht durch Behandeln des Pikrats oder eines anderen Farbsalzes mit methylalkoh. Kali oder einer Lsg. von Na-Methylat in Methylalkohol; farblose Tafeln aus Methylalkohol; F. 161—163°; ll. in Bzl., wl. in Ä.; wird durch SS. in die Farbsalze zurückverwandelt. — *p-Aminofuchsonimin* (*Farbbase des Döbnerschen Violetts*) erhält man in Form einer gelb gefärbten Lösung auf Zusatz von Natronlauge zu einer mit Äther oder Bzl. überschichteten wss. Lsg. eines Farbsalzes; die Base ist weniger beständig als die HOMOLKAsche Farbbase des Fuchsins; in der Lsg. zeigt sie alle Eigenschaften dieser letzteren. Gegen NaCl-Lsg. verhält sich die Bzl.-Lsg. wie die des Fuchsins, indem Farbsalz gebildet wird. Beim Stehen färbt sie sich dunkler u. entfärbt sich nach einigen Tagen unter Absetzung eines violetten, amorphen Pulvers, wahrscheinlich eines Polymerisationsprod.; mit SS. liefert sie die Farbsalze wieder. Bemerkenswert ist noch, daß sich eine Lsg. des DÖBNERschen Violetts in Pyridin durch Na_2CO_3 ziemlich rasch unter Abscheidung eines weißen, amorphen Pulvers entfärbt, während eine Fuchsinlsg. bei der gleichen Behandlung unverändert bleibt, ein experimenteller Beweis für die größere Basizität der Fuchsinbase. — 2. Gruppe des Viridins. Die *Farbbase des Viridins*, das nach der neuen Nomenklatur als *p-Phenylaminofuchsonphenylimin*, $C_{31}H_{24}N_2$, zu bezeichnende Prod. hat MELDOLA schon in Händen gehabt (J. Soc. Chem. Ind. **41**. 187), allerdings nur in Lsg. Den Vff. gelang es, die Verb. in Substanz zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurden (nach dem Verf. von HALLENSLEBEN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2787; C. **1902**. II. 879) gleiche Mengen Dianisylphenylcarbinol, Anilin u. Benzoesäure im Wasserbade erhitzt; das Prod. wird durch Überführung in das Pikrat gereinigt; bräunliche bis schwarze Kristalle vom F. 166—168°; wl. in Ä. und Bzl. mit braunroter Farbe; liefert beim Behandeln mit Alkoholen oder Anilin unter Entfärbung Alkyläther, bezw. Anilid das Diphenylaminotriphenylcarbinol; schütteln mit verd. SS. bewirkt

Umwandlung in das farblose Carbinol; keines dieser Prodd. konnte kristallisiert erhalten werden. — Salze des *p-Phenylaminofuchsonphenylimoniums*. Dieselben haben in Lsg. grüne Farbe. — Chlorid, Nadeln; Sulfat, rhombische, goldglänzende Täfelchen oder Prismen; Pikrat, $C_{37}H_{27}O_7N_5$, bronzefarbige Täfelchen.

Kapitel III. Abkömmlinge des Triaminotriphenylcarbinols. 1. *Fuchsonimin des Parafuchsins und Neufuchsins* (HOMOLKAsche Base). Die Angaben von HOMOLKA und HANTZSCH über diese Fuchsonimine bestätigen die Vff. Zur Ergänzung ist noch folgendes angeführt: Auf Zusatz von Natronlauge — auch weniger als 1 Mol. — zu einer wss. Fuchsin- oder Neufuchsinlsg. bildet sich unter allen Umständen zuerst das Fuchsonimin, beim Schütteln der Lsg. mit Ä. oder Bzl. nimmt diese helle Bromfarbe an. Nimmt man wenig NaOH, so bleibt alles gelöst, setzt man einen Überschuſs von NaOH hinzu, so werden die Fuchsonimine gefällt und von Ä. und Bzl. in reichlicherer Menge aufgenommen, weil die Natronlauge aussalzend wirkt. — Die Rückbildung des Fuchsins beim Zusammenbringen einer Benzollsg. des Fuchsonimins mit NaCl findet momentan statt, wenn man die Lsgg. schüttelt. Auch KNO_3 liefert das Nitrat der Farbbase und freies Alkali. Überläſst man eine mit KOH getrocknete Lsg. der Fuchsonimine sich selbst, so färbt sie sich dunkler und scheidet ein schwarzes Pulver ab, das vermutlich ein Kondensationsprod. ist. Durch W. erfolgt die Umwandlung der Fuchsonimine in Carbinole nur langsam, Methylalkohol addieren sie dagegen in wenigen Minuten unter B. des Methyläthers. — 2. *Polymerisations- und Kondensationsprodd. der Fuchsonimine.* Durch Behandlung von trockenem, fein zerriebenem Parafuchsin mit NaOH erhält man ein braunes, wl. Pulver; ein ähnliches Prod. wird durch Erhitzen des Carbinols nach JENNINGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 4022; C. **1904**. I. 166) erhalten; durch Extraktion mit sd. Xylol kann man daraus ein bräunliches, aus Kristallindividuen bestehendes Pulver erhalten. Da alle diese Prodd. mit SS. wieder Fuchsin liefern, bestehen sie unzweifelhaft aus Anhydriden der Carbinole oder Polymerisationsprodd. der Fuchsonimine. Untersucht wurden sie nicht eingehender.

Farbbase des Triphenylpararosanilinblaues (*Diphenylaminofuchsonphenylimin*). p-Trianisylcarbinol, Benzoesäure und Anilin wurden im sd. Wasserbade erwärmt. Nach weiterer entsprechender Verarbeitung des Reaktionsgemisches wird das genannte Phenylimin, $C_{37}H_{29}N_3$, in Form eines schwarzbraunen, wl. Kristallpulvers erhalten; F. 237—238°; l. mit rotbrauner Farbe; ll. in Pyridin. Das chemische Verhalten entspricht durchaus demjenigen der beschriebenen Phenylimine. — *Salze des Diphenylaminofuchsonphenylimoniums.* Chlorid, $C_{37}H_{30}N_3Cl$, erhalten durch Zusatz von HCl zu der Lsg. des Imins in A., Eg. oder Pyridin; Nadeln mit rotmetallischer Oberflächenfarbe. — Pikrat, $C_{37}H_{29}N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, bronzeglänzende Blätter. — *Triphenylpararosanilin* (Carbinol), $C_{37}H_{31}ON_3$, erhält man durch Zusatz von H_2O zu einer Pyridinlsg. des Imins in Ggw. einer Spur Benzoesäure u. Stehenlassen der Lsg., bis die braune Farbe verschwunden ist; farblose Nadeln aus Bzl.; F. 85°; wl. in Lg., sonst ll. — Durch Reduktion der Farbbase mit Zn u. Eg. entsteht leicht *Triphenylparaleukanilin*, $C_{37}H_{31}N_3$; Nadeln aus h. Xylol; F. 182—184°; wl.; wird durch Behandeln mit Chloranil in alkoh. oder essigsaurer Lsg. in den blauen Farbstoff zurückverwandelt.

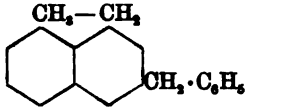
Alkyläther der Carbinole. Durch Einw. von Alkoholen auf die Farbbase des Triphenylpararosanilinblaues können die Alkyläther nicht in kristallinischer Form erhalten werden. — Die von O. FISCHER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3356; C. **1901**. I. 113) befolgte Methode, Erhitzen der Carbinolbase mit A., ist bei den Rosanilinbasen zur Gewinnung der Äther nicht gut anwendbar; dagegen erfolgt die Alkylierung sofort, wenn man die alkoh. Lsg. der Farbsalze mit alkoh. Kali oder Na-Alkoholat versetzt. *Pararosanilinmethyläther* (*Triaminotriphenylmethancarbinolmethyläther*), $C_{20}H_{21}ON_3$, entsteht durch Behandeln von getrocknetem Parafuchsin in

methylalkoh. Lsg. mit Na-Methylat; farblose, rhombische Blätter, die bei 105° zu einer halb geschm. M. zusammensintern und dabei 1 Mol. Kristalläther verlieren; aus Bzl. kristallisiert, entsteht eine bei 135° unter Entweichen von Kristallbenzol schm. Verb. — *Neufuchsincarbinolmethyläther* (*Triaminotritolylcarbinolmethyläther*) entsteht genau wie die vorher beschriebene Verb. des Parafuchsins; Blätter aus Bzl., F. ca. 178° unter Gasentw.; zwl. in Ä. und k. Bzl. — *Kristallviolettcarbinolmethyläther* (*Hexamethyltriaminotriphenylcarbinolmethyläther*), erhalten aus Kristallviolett in methylalkoh. Lsg. u. Na-Methylat; farblose, rhombische Tafeln aus Bzl., F. 159—160°.

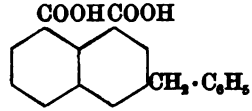
In einem die Abhandlung beschließenden, theoretischen Betrachtungen gewidmeten Abschnitt werden die in der vorliegenden und den vorausgegangenen Mitteilungen gesammelten experimentellen Daten über die paraamidierten Triphenylcarbinole und die diesen entsprechenden Farbbasen systematisch geordnet u. theoretisch beleuchtet. Ferner werden Formeln für die erwähnten polymerisierten, bezw. kondensierten Fuchsonimine aufgestellt. Bezüglich der Details sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2848—80. 23/7. [13/7.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.) HÖNIGSBERGER.

Charles Dziewonski u. **Marcus Wechsler**, *Über die Konstitution des β-Phenylacenaphtylmethans und seiner Oxydationsprodukte: β-Benzylnaphtalsäure und β-Benzoylnaphtalsäure.* (Vgl. DZIEWONSKI u. DOTTA, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 373; C. **1904**. I. 1271.) Unterwirft man die Benzoylnaphtalsäure der Dest. über Ätzkalk und verwandelt das entstehende Benzoylnaphtalin in sein Oxim, so erhält man das bei 174° schm. Oxim des β-Benzoylnaphtalins (KEGEL, LIEBIGs Ann. **247**. 181; C. **88**. 1306). Hieraus folgt, daß die Benzoyl- u. Benzylgruppe zur Acenaphtylgruppe in β-Stellung steht. Die Frage, ob es die β_1- oder β_2-Stellung ist, entschieden Vff. in folgender Weise zu Gunsten der β_2-Stellung. Wird das Phenylacenaphtylmethan mit S behandelt, so beschränkt sich die Rk. (siehe folgendes Ref.) auf die beiden Methengruppen des Acenaphtyls, während die Methengruppe des Benzylrestes unverändert bleibt. Hieraus schließen Vff., daß die letztere Methengruppe von den beiden anderen etwas entfernt ist und die β_2-Stellung einnimmt. Dem KW-stoff u. seinen Oxydationsprodd. kommt also die Konstitution eines *β_2-Benzylacenaphtens* (I.), einer β_2-Benzyl- und β_2-Benzoylnaphtalsäure (II. und III.) zu. (Bull. Soc.

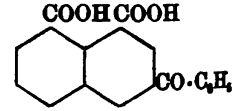
I.



II.



III.



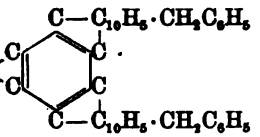
Chim. Paris [3] **31**. 922—25. 5/8. Freiburg [Schweiz]. II. Chem. Inst. Lab. von M. DE THIERRY.) DÜSTERBEHN.

Charles Dziewonski, *Synthese eines neuen gelbgefärbten aromatischen Kohlenwasserstoffs: Tribenzyldekacyklen* (*Tribenzyltrinaphtylenbenzol*), *und eines rotgefärbten Thiophenderivats: Dibenzyldinaphtylenthiophen.* Das β_2-Benzylacenaphten (siehe vorstehendes Ref.) geht bei der Einw. von S in analoger Weise wie das Acenaphten (DZIEWONSKI und BACHMANN Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 962; C. **1903**. I. 1087) zum Teil in einen H-ärmeren, gelben, hochmolekularen KW-stoff, das Tribenzyldekacyklen, $C_{57}H_{36}$, zum Teil in einen roten, S-haltigen Körper, das Dibenzyldinaphtylenthiophen, $C_{38}H_{24}S$, über: $5C_{19}H_{16} + 11S = C_{38}H_{24}S + C_{57}H_{36} + 10H_2S$.

Experimenteller Teil (gemeinsam mit **Eligio Dotta**): 50 g β_2-Benzylacenaphten erhitzt man mit 13 g S langsam zunächst auf 210°, später auf 245° bis

zum Aufhören der H_2S-Entw., entfernt das überschüssige Benzylacenaphten durch sd. A. u. löst den Rückstand in sd. Bzl. Beim Erkalten kristallisiert der neue KW-stoff aus, während das Thiophen in Lsg. bleibt. *Dibenzyldinaphtylenthiophen*, $C_{38}H_{24}S$ (I.), hellrote Nadeln aus Bzl., F. 207 bis 210°, sll. in sd. Bzl., Toluol, Xylol, ll. in Chlf., Anilin und Nitrobenzol, swl. in A., Ä., Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe, bildet kein beständiges Pikrat. Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 in Ggw. von Eg. *β_2-Benzoylnaphtalsäureanhydrid*, $C_{19}H_{10}O_4$, weifse Prismen, F. 196°.

I. $C_6H_5CH_2 \cdot C_{10}H_5 < \begin{matrix} C — C \\ \| \quad \| \\ C \cdot S \cdot C \end{matrix} > C_{10}H_5 \cdot CH_2C_6H_5$

II. $C_6H_5CH_2 \cdot C_{10}H_5$  $C_{10}H_5 \cdot CH_2C_6H_5$

Tribenzyldekacyklen, $C_{57}H_{36}$ (II.), hellgelbe Nadeln aus Bzl. oder Anilin, F. 270°, l. in Bzl. und Toluol, ll. in Xylol, Naphtalin, Anilin, fast unl. in A., Ä., Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit grüner Farbe, bildet kein beständiges Pikrat. Die verd. Lsgg. fluorezieren stark grün. Ausbeute 14%. Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 in Ggw. von Eg. einen braunen Körper von bis jetzt unbekannter Konstitution. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 925—32. 5/8. Freiburg [Schweiz]. II. Chem. Inst. Lab. von M. DE THIERRY.) DÜSTERBEHN.

Ludwig Wolff, *Über 1,2,3-Thiodiazole*. Die Diazoanhydride werden durch Ammoniumsulfhydrat in Thiodiazole übergeführt (LIEBIGs Ann. **325**. 129. 169; C. **1903**. I. 643). Zur besseren Charakterisierung dieser bisher nur durch einige Ketone vertretenen Körperklasse hat Vf. nach der, für monocyklische Diazoanhydride anscheinend allgemein geltenden, angegebenen Rk. das Thiodiazol selbst, sowie einige seiner Homologen und Carbonsäuren dargestellt.

Als Ausgangsmaterial dienten die Diazoanhydride des Acet- und Benzoylessigesters, welche in die α-Methylthiodiazolcarbonsäure (II.) und α-Phenylthiodiazolcarbonsäure (I.) umgewandelt wurden. Die Thiodiazoldicarbonsäure (III.) konnte sowohl durch Oxydation der ersteren, als auch direkt aus dem Diazoanhydrid des Oxalessigesters mittels NH_4-Sulfhydrat erhalten werden; sie unterscheidet sich von den beiden Monocarbonsäuren, die ihrer Bildungsweise nach β-Carbonsäuren sind, ganz wesentlich dadurch, dafs sie schon bei 60—70° unter Abspaltung einer Carboxylgruppe in die Thiodiazolmonocarbonsäure (IV.) übergeht. Daraus schliefst Vf., dafs sich das leicht abtrennbare Carboxyl in α-Stellung befindet.

I. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot S \cdot N \\ HO_2C \cdot C — N \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot S \cdot N \\ HO_2C \cdot C — N \end{matrix}$ III. $\begin{matrix} HO_2C \cdot C \cdot S \cdot N \\ HO_2C \cdot C — N \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} HC \cdot S \cdot N \\ HO_2C \cdot C — N \end{matrix}$

Die drei β-Monocarbonsäuren zerfallen erst oberhalb 160° in CO_2 u. die zugehörigen Thiodiazole V., VI. und VII.

V. $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot S \cdot N \\ HC — N \end{matrix}$ VI. $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot S \cdot N \\ HC — N \end{matrix}$ VII. $\begin{matrix} HC \cdot S \cdot N \\ HC — N \end{matrix}$

Die Thiodiazolderivate sind viel beständiger als die Diazoanhydride, sie werden von starken Mineralsäuren kaum angegriffen, durch h. NaOH oder alkoh. KOH nur sehr langsam zers. unter B. von H_2S. Gegen alkal. Lsgg. zeigen sie graduelle Unterschiede in der Beständigkeit; so wird Thiodiazol schon durch NaOH bei 90 bis 95° unter lebhafter Gasentw. rasch zers., während seine Homologen und die Carbonsäuren durch sd. NaOH nur sehr langsam verändert werden.

Das Thiodiazol und seine Homologen sind sehr schwache, neutral reagierende Basen; sie geben mit HCl bei Ausschluſs von W. kristallinische, durch W. leicht in ihre Komponenten zerlegbare Salze. Sie liefern mit $HgCl_2$ oder $AgNO_3$ kristallinische Doppelverbb. u. werden auch aus verd. Lsgg. mittels $AuCl_3$ in Form gelber, in Nadeln kristallisierender Salze gefällt, die nach dem Typus $R \cdot C_2HN_2S \cdot HCl, AuCl_3$ oder $R \cdot C_2HN_2S, AuCl_3$ zusammengesetzt sind. Die Thiodiazole verbinden sich bei erhöhter Temperatur mit Jodmethyl zu Jodmethylaten (Sulfoniumverbb.?); letztere werden durch NaOH zers. u. liefern beim Behandeln mit Ag_2O sehr stark alkalisch reagierende, indessen nicht isolierbare Basen, die durch HCl in die Chlormethylate umgewandelt werden.

Experimenteller Teil, von **L. Wolff, H. Kopitzsch** und **A. Hall.** Um die Thiodiazole vorteilhaft darzustellen, leitet man in die alkoh., unter Abkühlung mit etwas NH_4-Sulfhydrat versetzte Lsg. der Diazoanhydride 20—24 Stdn. lang, unter Ausschluſs der Luft, H_2S ein und sorgt durch etwaigen weiteren Zusatz von NH_4-Sulfhydrat für dauernd alkal. Rk. der Lsg., deren Temperatur in den ersten Stunden 0—5°, später gegen 10° betragen soll.

I. Thiodiazolcarbonsäuren. *α-Phenylthiodiazolcarbonsäure* (I.). Den Äthylester dieser S. erhält man nach dem angegebenen Verf. aus dem Diazoanhydrid des Benzoylessigesters (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3612; C. **1903**. II. 1380); hellgelbes, bei starker Abkühlung erstarrendes Öl und dann farblose, am Lichte sich gelb bis rot färbende Tafeln oder Nadeln (aus wenig h. A.), F. 42°. Dieser liefert beim Verseifen mit w. NaOH die S., farblose Nadeln oder Blättchen (aus sd. W.), F. 157° (CO_2-Entw.). Färbt sich am Lichte gelb und später rot; wl. in W., Ä., Bzl., zll. in sd. W. — *α-Methylthiodiazolcarbonsäure* (II.). Aus dem Diazoanhydrid des Acetessigesters entsteht der Äthylester der S., farblose Nadeln oder flächenreiche Tafeln (aus h. A. + W.), F. 35°, der beim Verseifen mit w. 20%iger NaOH die S. selbst liefert; farblose, warzenartig zusammengeschlossene Nadeln (aus h. W.), die 1 Mol. H_2O enthalten, F. (wasserhaltig) 74—75°, (wasserfrei) 113°. Beginnt sich bei 160° in Methylthiodiazol und CO_2 zu spalten; ll. in A. und h. W., zwl. in Ä., Chlf. und Bzl. Sehr beständig gegen Mineralsäuren, zers. sich nur langsam mit sd. NaOH unter B. von Na_2S und verändert sich beim Kochen mit W. nicht.

Thiodiazoldicarbonsäure (III.). B. durch Oxydation der (mittels K_2CO_3 abgesättigten) Methylthiodiazolcarbonsäure mit überschüssigem $KMnO_4$ (10%ige Lsg.) bei der Temperatur sd. Wassers oder, weniger vorteilhaft, aus dem Diazoanhydrid des Oxalessigesters nach bekanntem Verf.; der in letzterem Falle resultierende *Diäthylester der Thiodiazoldicarbonsäure*, dicke, in Ä. u. A. ll. Fl., läſst sich durch warme NaOH leicht verseifen. Farblose, lichtbeständige, spitze Nadeln, die 1 Mol. H_2O enthalten; F. 98° (Gasentw.), die Schmelze erstarrt und zeigt dann den F. 227°. Der F. der wasserfreien S. liegt oberhalb 110°, ist jedoch nicht scharf bestimmbar, da die S. bei 75—80° (bei Verwendung wss. Lsgg. bereits bei 60—70°) in die *Thiodiazol-β-carbonsäure* (IV.), farblose, lichtbeständige, spitze Prismen (aus sd. W.), übergeht. Diese S. zerfällt bei 228° unter Bräunung in CO_2 und Thiodiazol.

II. Thiodiazolbasen. *α-Phenylthiodiazol* (V.). B. Man erhitzt Phenylthiodiazolcarbonsäure auf 160—170° bis zur Beendigung der CO_2-Entw. und treibt den Rückstand mit Wasserdampf über; farblose, am Lichte sich hellblau färbende Prismen (aus h. 70%igem A.), die einen an Nitrobenzol erinnernden Geruch besitzen, F. 53—53,5°, swl. in W., sll. in Ä., A. und Chlf. Sehr beständig gegen SS. und h. NaOH; wird durch h. alkoh. KOH oder durch Zinn und HCl langsam unter B. von H_2S zersetzt. Quecksilberchloriddoppelverb., $C_9H_6N_2S, HgCl_2$, farblose Nadeln (aus h. A.), F. 167°. *Jodmethylat des Phenylthiodiazols*, $C_9H_6N_2S, CH_3J$ + H_2O. B. aus Phenylthiodiazol und Jodmethyl bei 110—120°; hellgelbe Nadeln (aus wenig h. W.), 1 Mol. H_2O enthaltend, F. etwa 136° (Gasentw.), die Schmelze erstarrt und

schm. abermals bei 158°. Die wss. Lsg. reagiert sehr schwach alkal. u. wird durch k. NaOH oder K_2CO_3 nur sehr langsam zersetzt. Das aus dem Jodmethylat mittels AgCl gewonnene *Chlormethylat*, farblose, in W. und A. ll. Nadeln, gibt mit $PtCl_4$ und $AuCl_3$ swl. Ndd.; Platinsalz, gelbrote Nadeln, F. 151°; Goldsalz, $C_3H_5N_2SCl$, $AuCl_3$, gelbe Prismen, F. 180°. — *α-Methylthiodiasol* (VI.). B. aus wasserfreier Methylthiodiazolcarbonsäure bei 160 bis etwa 185°; wasserhelle, am Lichte sich rötlich färbende, angenehm riechende Fl., Kp_{755}. 184°, Kp_{18}. 91°, leicht flüchtig mit Wasserdampf. Erstarrt nicht bei —18°; D^0. 1,2363. L. in etwa 8 Tln. W. von 15°; K_2CO_3 oder NaOH scheiden es aus der wss., neutral reagierenden Lsg. ab. Wird nur sehr langsam von h. NaOH angegriffen. Quecksilberchloriddoppelverb., weiße Prismen (aus h. A.), bei etwa 145° hochgehend. Goldsalz, $C_3H_4N_2S$, $AuCl_3$, gelbe Nadeln, die sich bei etwa 145° (Gasentw.) zersetzen. *Jodmethylat des α-Methylthiodiasols*, hellgelbe, verwachsene Nadeln (aus h. absol. A.), F. 76—77°; zerfließt bald an der Luft und wird durch k. NaOH oder w. K_2CO_3-Lsg. unter Gasentw. in braune, harzige, schlecht riechende Prodd. umgewandelt. *Chlormethylat*, farblose, an der Luft sofort zerfließende, breite Nadeln; Platinsalz, $(C_3H_4N_2S, CH_3Cl)_2PtCl_4$, orangerote Nadeln oder spitze Prismen (aus W.), F. 212° (Gasentw.); Goldsalz, $C_3H_4N_2S \cdot CH_3Cl$, $AuCl_3$, gelbe, glänzende Blättchen (aus sd. W.), F. 136 bis 137°. — *Thiodiasol* (VII.). B. aus Thiodiazoldi- oder besser -monocarbonsäure durch Erhitzen auf 230—260°; wasserhelle, bei —19° nicht erstarrende Fl., Kp_{743}. 157°, Kp_{66}. 83—85°; D^0. 1,3202. Sehr beständig gegen Mineralsäuren; wird durch h. NaOH sehr leicht unter N-Entw. und B. von Na_2S in braune, harzige Prodd. umgewandelt. *Thiodiasolchlorhydrat*, $C_3H_3N_2S \cdot HCl$, farblose, an der Luft zerfließende Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen in glänzenden Prismen sublimieren; F. etwa 70°. Goldsalz, $C_3H_3N_2S$, $AuCl_3$, hellgelbe Nadeln (aus h. HCl oder A.), die bei 152° anfangen, sich dunkel zu färben u. sich gegen 165° in eine ungeschmolzene M. verwandeln; geht beim Umkristallisieren aus 27%ig. HCl in das normale Goldsalz, $C_3H_3N_2S \cdot HCl$, $AuCl_3$, gelbe Nadeln, die sich bei 150—160° in eine dunkle M. verwandeln, über. *Jodmethylat des Thiodiasols*. B. aus Thiodiazol und Jodmethyl in absol. Methylalkohol bei 110—120°; gelbe Prismen, die sich bei 210° tiefer gelb färben und sich, langsam erhitzt, gegen 220° verflüchtigen, ohne zu schm., bei raschem Erhitzen aber bei etwa 222° unter Gasentw. in ihre Bestandteile zerfallen. Die neutral reagierende, wss. Lsg. färbt sich auf Zusatz einiger Tropfen starker NaOH blaugrün und alsbald, unter N-Entw., rotbraun. *Chlormethylat*, farblose, an der Luft zerfließende Tafeln (aus h. absol. A.), die bei 192° in ihre Komponenten zerfallen. Quecksilberchloriddoppelverb. Prismen (aus W.), F. 170—171°. Goldsalz, $C_3H_3N_2S \cdot CH_2Cl$, $AuCl_3$, gelbe Nadeln (aus sd. W.); zers. sich bei 252° unter Bräunung und Gasentw. Platinsalz, $(C_3H_2N_2S \cdot CH_2Cl)_2PtCl_4$, orangerote Prismen (aus W.), F. 207° (nicht zu rasch erhitzt; Gasent.). (LIEBIGs Ann. **333**. 1—21. 4/6. [3/3.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

Ernst Schmidt, *Über die Lupinenalkaloide*. Bei der Unters. der in den Samen der verschiedenen Lupinensorten enthaltenen Alkaloide hatte sich ergeben, daß die Alkaloide von Lupinus perennis im wesentlichen aus d-Lupanin bestehen. Die chemische Natur der Alkaloide dieser Samen scheint jedoch nicht immer die gleiche zu sein, trotzdem die morphologische Beschaffenheit der Handelsware und der daraus gezogenen Pflanzen direkt eine Verschiedenheit nicht erkennen lassen. So enthielten z. B. die von GERHARD 1896 untersuchten Samen von Lupinus perennis neben viel d-Lupanin noch kleine Mengen von anderen Alkaloiden, während CALLSEN 2 Jahre später nur d-Lupanin isolieren konnte. Erst bei den von BERGH (s. folg. Ref.) ausgeführten Unterss. wurden diese Nebenalkaloide von neuem aufgefunden. Außer viel d-Lupanin, $C_{15}H_{24}ON_2$, konnte eine nicht unbeträchtliche

Menge einer neuen Base, des *Oxylupanins*, $C_{15}H_{24}O_2N_2$, isoliert werden. — Bei dieser Gelegenheit hat BERGH Analysen und Molekulargewichtsbestst. des *Lupinins* ausgeführt und dabei die Angaben von WILLSTÄTTER und FOURNEAU (Arch. der Pharm. **240**. 335; C. **1902**. II. 650) bestätigt gefunden. — Weiterhin berichtet Vf. über einige Verss. mit dem Sulfat, Pt- und Au-Doppelsalz des *Lupinidins*; vgl. WILLSTÄTTER und MARX, S. 454. (Arch. der Pharm. **242**. 409—15. 11/8. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Gustaf Fr. Bergh, *Über die Alkaloide der perennierenden Lupine.* Darstellung der Alkaloide. Das aus den grob gepulverten Samen durch Ausziehen mit salzsäurehaltigem A. gewonnene Extrakt (vgl. DAVIS, Arch. der Pharm. **235**. 199; C. **97**. I. 1232) wurde nach starker Alkalisierung mit Natronlauge zunächst 4—5-mal mit Ä. und darauf bis zur Erschöpfung mit Chlf. ausgeschüttelt, jeder der beiden Auszüge vom Lösungsmittel befreit und so ein Ätherextrakt und ein Chloroformextrakt erhalten. Das Ätherextrakt schied beim Auflösen in viel Ä. eine zähe, gelbrote M. am Boden des Gefäßes und Kristalle an den Wandungen desselben ab. Letztere erwiesen sich als Oxylupanin, während der amorphe Bodensatz nicht in kristallinische Form gebracht werden konnte. Die äth. Mutterlauge lieferte bei der weiteren Verarbeitung d-Lupanin. Das Chloroformextrakt wurde mit überschüssiger gebrannter Magnesia eingetrocknet, die M. im Soxhletapp. einen Monat lang mit Ä. extrahiert, der Rückstand der äth. Lsg. durch k. Ä. vom d-Lupanin befreit und das zurückbleibende Oxylupanin aus wss. Aceton kristallisiert. 15 kg Samen lieferten 15 g Oxylupanin und 200 g d-Lupanin.

Oxylupanin, $C_{15}H_{24}O_2N_2 + 2H_2O$, farblose, durchsichtige, rhombische Prismen aus wss. Aceton, F. lufttrocken 76—77°, nach dem Trocknen im Vakuum bei 50—60° 172—174°, färbt sich beim Trocknen bei 100° unter gewöhnlichem Druck braun, $[\alpha]_D^{20} = +64{,}12°$ (0,9341 g lufttrockene Base gel. in W. zu 25,0076 ccm), ll. in W., A., Holzgeist und wss. Aceton, l. in Chlf., Phenol und wasserfreiem Aceton, swl. in k. Ä., Essigäther und Bzl., unl. in CS_2 und PAe. — $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$, durch Lösen der freien Base in mit HCl gesättigtem absol. A., weiße Kristallm., F. 273° unter Zers. und vorherigem Übergang in das n. Hydrochlorid, swl. in saurem A., verliert beim Trocknen im Vakuum bis zum konstanten Gewicht je 1 Mol. W. und HCl. — $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$, durch genaue Neutralisation der Base mit HCl, F. ebenfalls 273° unter Zers., ll. in absol. A., ist wasserfrei sehr hygroskopisch. — $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HJ \cdot 2H_2O$, gelbe, durchsichtige, monokline Kristalle, F. lufttrocken 91—93°, relativ ll. in W. und A. — $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HCNS \cdot H_2O$, fast farblose Kristalle, F. wasserfrei 125°. — $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HAuCl_4$, gelbe, säulenförmige Prismen aus sd. absol. A., F. 205—206°, swl. in k. W. — $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$, bräunliche Kristallkrusten, F. wasserfrei 235—236° unter vorhergehender Schwärzung. Die Salze des Oxylupanins unterscheiden sich von denen des d-Lupanins durch ihr geringeres Kristallisationsvermögen. Das beste Mittel zur Unterscheidung der beiden Alkaloide ist Bromw. Während d-Lupanin einen flockigen, amorphen, beständigen Nd. liefert, zeigt das Oxylupanin einen feinpulverigen, nicht flockigen, beim Umrühren anfangs wieder verschwindenden Nd.

Durch zweistündiges Kochen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bildet sich ein *Monoacetyloxylupanin*, dessen Goldsalz, $C_{15}H_{23}(C_2H_3O)O_2N_2 \cdot HAuCl_4$, kleine, gelbe Kristalle, bei 211—211,5° schm. — Erhitzen von Oxylupanin in methylalkoh. Lsg. mit überschüssigem Jodmethyl führt zum *Jodmethylat*, $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3J \cdot H_2O$, teils weiße, warzenartige, teils durchsichtige Kristalle durch Überschichten der alkoh. Lsg. mit Ä., F. wasserfrei 228,5—230,5°. — $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3 \cdot AuCl_4$, gelbe Nadeln, F. 211°. — $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot CH_3 \cdot HPtCl_6 \cdot 3H_2O$, kleine, orangerote Kristalle, F. wasserfrei 234—235° unter Zersetzung. — Durch Erhitzen mit

rauchender HJ in Gegenwart von rotem P im Rohr auf 150° geht das Oxylupanin in Lupanin über.

d-Lupanin: $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot HJ \cdot 2H_2O$, F. des lufttrockenen, wie des im Vakuum über H_2SO_4 oder bei 100° getrockneten Salzes 183—184°, zers. sich bei längerem Erhitzen auf 100° ohne Benutzung eines Vakuums teilweise, verwittert an der Luft nicht, sondern ist in wasserfreiem Zustande sehr hygroskopisch, verliert sein Kristallw. erst durch 24-stündiges Trocknen im Vakuum bei 100°, $[\alpha]_D^{15}$ in 1-, 2- und 4%ig. wss. Lsg. = +44,60 bis +44,77°. — $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot HCNS \cdot H_2O$, wasserhelle, monokline Kristalle, F. wasserfrei 183°, wl. in W., etwas leichter in A. — $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot HAuCl_4$, citronengelbe Prismen aus verd. A., F. 199° unter Aufblähen, swl. in k. W., leichter in w. W. und A. — Durch Einw. von CH_3J in methylalkoh. Lsg. entsteht ausschließlich ein *Monojodmethylat*, $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot CH_3J$, gelbe Kristalle, F. 238,5—240°, ll. in W., swl. in A., unl. in Aceton. — $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot CH_3 \cdot AuCl_4$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 205—206°, ll. in A., etwas schwerer in W. — $C_{15}H_{24}ON_2 \cdot CH_3 \cdot HPtCl_6$, rote Nadeln aus W., F. 222—224° unter vorhergehender Schwärzung, swl. in w. W., unl. in A. — Die Unters. der Samen auf die Ggw. weiterer Basen hatte ein negatives Resultat. (Arch. der Pharm. **242**. 416—40. 11/8. Marburg. Chem.-pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

C. Hartwich u. M. Winckel, *Über das Vorkommen von Phloroglucin in Pflanzen.* Um die Widersprüche in den Angaben von WAAGE (Ber. Dtsch. bot. Ges. **8**. 250; C. **90**. II. 1017) u. MÖLLER (Ber. Dtsch. pharm. Ges. **7**. 344; C. **97**. II. 1151) aufzuklären, haben Vff. untersucht, ob die Rotfärbung, die in zahlreichen Pflanzen durch Einw. von Vanillin und HCl auftritt, auf die Ggw. von freiem Phloroglucin zurückzuführen ist, bezw. welche Körper diese Rk. bedingen. Die erste Frage ist von den Vff. überall in verneinendem Sinne, die zweite wenigstens so weit beantwortet worden, daſs die fraglichen Körper fast überall einer bestimmten Körperklasse zugewiesen werden konnten. — Zunächst wurde festgestellt, daſs die Rotfärbung mit Vanillin u. HCl in verschiedenen Nuancen auch bei Thymol, Guajakol, Resorcin, Kresorcin, Orcin, Pyrogallol, Pyrogalloldimethyläther, Oxyhydrochinon, Eugenol, Safrol, dagegen nicht bei Phenol, Brenzkatechin, Hydrochinon und Pyrogalloltrimethyläther eintritt. Ebenso wird die WESELSKYsche Rk. auch von Phloridsin, Maclurin, Luteolin, Morin und Katechin, nicht aber von Filisin und Gentisin gegeben. Andererseits werden auſser Vanillin auch Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Tolylaldehyd, Cuminol, p-Oxybenzaldehyd, Heliotropin, Zimtaldehyd, Acetaldehyd, Valeraldehyd, Citral und Citronellal durch Phloroglucin und HCl rot gefärbt. Auch eine ganze Reihe von Kohlehydraten geben mit Phenolen und HCl diese Färbung.

Die Verss., Phloroglucin aus Pflanzenteilen, die besonders starke Rk. geben, wie Platanenrinde, Eichenrinde, Chinarinde, Thee, Rhabarber, Filixrhizom u. Galgantrhizom darzustellen, verliefen sämtlich negativ, vielmehr stellte sich hierbei heraus, daſs die fragliche Rk. den in den betreffenden Pflanzen enthaltenen Tannoiden zukommt. Entgegen der Ansicht MÖLLERs ist diese Vanillinsalzsäurerk. jedoch keine typische Gerbstoffrk., da sie von einigen Tannoiden nicht gegeben wird. Es sind dies die Tannoide der Dividivihülsen von Cäsalpinia coriaria Willd., der Rinde von Punica granatum L., der Myrobalanen von Terminalia Chebula Retz., der Blätter von Hamamelis virginiana L., des Kaffees, der Blätter von Ilex paraguaiensis St. Hil., der Samen von Strychnos nux vomica L. und des Holzes und der Rinde von Fabiana imbricata R. und P. Versucht man, diese Resultate dem

von KUNZ-KRAUSE aufgestellten System der Tannoide anzupassen, so ergibt sich folgendes. Die Rk. mit Vanillinsalzsäure tritt nicht ein bei folgenden Abteilungen der nicht glucosidischen Tannoide aus der Klasse der Gallotannoide: 1. Bei den Ausgangsverbb. oder Tannogenen: Protokatechusäure, Gallussäure, Dioxyzimtsäure. — 2. Bei den Galloanhydridtannoiden: Digallussäure, Trigallussäure, Ellagsäure, Ellagengerbsäure, Chebulinsäure und dem Hamamelitannin. Die Rk. tritt ferner nicht ein bei denjenigen glucosidischen Tannoiden, denen kein Phloroglucinmolekül zu Grunde liegt, und die sich von einer Dioxyzimtsäure ableiten. Das sind die Tannoide des Kaffees, Maté, der Strychnossamen und der Fabiana imbricata. Dagegen tritt die Rk. ein: 1. Bei sämtlichen Phloroglucotannoiden, — 2. bei dem Eichenrindentannoid, und — 3. bei dem Chinarindentannoid.

Da eine Reihe von Gallen trotz ihres Gehaltes an Digallussäure die Vanillinsalzsäurerk. gaben, wurden auch die Tannine auf ihr Verhalten gegenüber diesem Reagens untersucht, wobei sich herausstellte, daſs sämtliche untersuchten käuflichen Tannine die Rotfärbung gaben. Um zu ermitteln, welcher Art der die rote Färbung bedingende Körper ist, wurde reinstes, käufliches *Tannin* mit Bzl. extrahiert, wobei *Pyrogallol* in Lsg. ging. Durch weitere Verss. konnte dann nachgewiesen werden, daſs das Pyrogallol weder in den Gallen, noch im Tannin neben dem Gerbstoff existiert, sondern erst nach und nach während der Behandlung mit Bzl. entsteht.

Ferner wurde konstatiert, daſs die im Parenchym des Fruchtfleisches von Ceratonia Siliqua und Phönix dactylifera enthaltenen sackförmigen Körper durch Vanillinsalzsäure ebenfalls rot gefärbt werden. Auch wurden einige Fälle aufgefunden, bei denen die Rk. mit Vanillinsalzsäure eintritt, die auf Gerbstoff aber ausbleibt. Es sind dies das Kalmusrhizom, das Katechin und eine Reihe von Harzen, wie Drachenblut, Kino und die offizinelle Herabot-Myrrha. (Arch. der Pharm. **242**. 462—74. 11/8. Zürich. Pharm. Abt. d. Eidgen. Polytechn.) DÜSTERBEHN.

Eug. Charabot u. **G. Laloue**, *Verteilung einiger organischer Substanzen in der Orangenblüte.* (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 937—41. 5/8. — C. **1904**. II. 349.) DÜSTERBEHN.

Lafayette B. Mendel und **Henry Clarke Thacher**, *Ausscheidung von Strontium.* Nach stomachaler, subkutaner, intravenöser oder peritonealer Verabreichung von Sr-Salzen bei Hunden, Katzen oder Kaninchen wird nur ein sehr geringer Teil des Sr, durch die Nieren, ausgeschieden. Die Ausscheidung beginnt sehr bald und hört gewöhnlich nach 24 Stdn. auf. Ein gröſserer Teil des Sr ist in den Fäces enthalten. Da der Mageninhalt der Tiere frei von Sr ist, der Darminhalt aber Sr enthält, so erfolgt die Ausscheidung desselben in den Darm. Die Absonderung des Sr durch Nieren und Fäces verläuft sehr langsam und ist abhängig von dem Gehalte der Nahrung an Ca. Eine Ablagerung von Sr findet hauptsächlich in den Knochen statt, Spuren mögen sich in Leber und Muskeln finden. (Amer. Journ. of Physiology **11**. 5—16. 1/4. Yale Univ. Sheffield Lab. of Phys. Chem.) KRÜGER.

Amedeo Herlitzka, *Über die Selbstverdauung des Pepsins.* Die Frage, ob das Pepsin eine eigentliche, wahre Proteïnsubstanz oder nur eine diesen Substanzen nahestehende Verb. wäre, suchte Vf. durch Unterss. über die ev. Selbstverdauung von reinem MERCKschen Pepsin zu entscheiden. Dasselbe wurde noch nach 48-std. Stehen im Thermostaten in salzsaurer Lsg. durch Behandeln a) mit H_3PO_4, Neutralisieren mit Kalkw., Filtrieren, Lösen des Nd. in HCl und Dialysieren oder b) mit Ammoniumsulfat, Lösen des Nd. und Dialyse gereinigt. Die so behandelten Fll. zeigten nicht die Biuretrk., gaben dieselbe aber nach 11—24-stünd. Stehen im Thermostaten bei 40° bei Ggw. von 0,2%ig. HCl. Darnach ist die B. geringer Mengen von *Pepton* aus Pepsin durch Autodigestion erwiesen. Der Verdauungskoeffizient

nimmt mit der Zeitdauer des Vers. zu, wie vergleichende Bestimmungen nach der Methode von METT — in kleinen Cylindern läfst man Eiweifs in der betreffenden Fl. eine bestimmte Zeit bei 40° stehen — zeigten. Jedenfalls ist anzunehmen, dafs ein Teil des Pepsins auf den anderen unter Peptonisierung einwirkt, wie bei einer wahren Autodigestion, und dafs das Pepsin demnach ein wahres Proteïn ist. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 51—57. [3/7.*] Turin. Physiologisches Lab.) ROTH-Breslau.

Robert A. Hatcher, *Toleranz von Kaninchen gegen Nikotin und Verschiedenheit der tödlichen Dosis bei alten und jungen Meerschweinchen.* Künstliche Atmung hebt den tödlichen Verlauf der Nikotinvergiftung bei Kaninchen nicht auf; dagegen ist Erwärmung der Tiere zweifellos von günstigem Einfluſs. Eine kumulative Wirkung des Nikotins ist bei täglichen Gaben nicht zu konstatieren; dagegen hat fortgesetzter Gebrauch des Giftes Ernährungsstörungen und Abnahme des Körpergewichts zur Folge. Die Darstellung eines antitoxischen Serums ist bisher nicht gelungen. Die tödliche Dosis an Nikotin ist für ein erwachsenes Kaninchen 20 mg pro kg, bei einem erwachsenen Meerschweinchen ungefähr 40 mg pro kg und bei einem jungen Meerschweinchen 15 mg pro kg. (Amer. Journ of Physiology **11**. 17 bis 27. 1/4. Lab. of Pharm. of the Med. College of Western Reserve Univ.) KRÜGER.

Agrikulturchemie.

Alfred Daniel Hall, *Die Wirkung der lange fortgesetzten Anwendung von Natriumnitrat auf die Konstitution des Bodens.* (J. Chem. Soc. London **85**. 964—71. 31/7. — C. **1904**. II. 609.) MACH.

M. Stahl-Schröder, *Kann die Pflanzenanalyse uns Aufschluſs über den Gehalt an assimilierbaren Nährstoffen im Boden geben?* (Forts. von J. f. Landw. **52**. 31; C. **1904**. I. 1617.) Vf. beschäftigt sich weiterhin mit der Einw. des Klimas auf die Zus. der Haferkörner, zu deren Erforschung Anbauverss. an Orten verschiedenen Klimas auf demselben an diese Orte transportierten Boden durchgeführt wurden, und ferner mit dem Einfluſs eines Mangels, bezw. Überschusses an W. im Boden. Aus den hierbei gemachten Beobachtungen wird gefolgert: 1. P_2O_5- oder N-Düngung wirkt auf die Zus. der Getreidekörner in der Art, dafs letztere reicher an dem gegebenen Düngestoff werden. — 2. In trockeneren Jahren steigt der N-Gehalt der Körner, der Gehalt an P_2O_5 ebenfalls, doch nicht in gleichem Maſse. — 3. Innerhalb n. Grenzen erzeugt der feuchtere Boden Haferkörner mit niedrigerem P_2O_5- und N-Gehalt; auch hier sind die Schwankungen im P_2O_5-Gehalt geringer als im N-Gehalt. — 4. Die von ATTERBERG vorgeschlagene Verhältniszahl von $N : P_2O_5$, aus der ein gewisser Mangel des Bodens an N oder P_2O_5 erkennbar sein soll, ist für andere Länder als Schweden nicht direkt anwendbar. — 5. Für jede sog. klimatische Provinz ist zuerst diese Verhältniszahl, die für Kurland 100 : 35—40 ist, durch mehrjährige Verss. zu ermitteln; diese Zahl kann dann besonders in extremen Fällen über das Düngebedürfnis des Bodens Auskunft geben. — 6. Aufser dieser Verhältnisszahl sind auch der prozentische Gehalt der Körner an N und P_2O_5, die Höhe der Ernte und die Witterungsverhältnisse in Betracht zu ziehen. — 7. Je kontinentaler das Klima ist (Südosten Rufslands), desto mehr erweitert sich das Verhältnis $N : P_2O_5$, da der P_2O_5-Gehalt nicht in demselben Grade steigt wie der N-Gehalt. — 8. Die im Haferkorn vorhandenen Basen geben nur sehr wenig Anhaltspunkte über den Düngungszustand der Felder.

Aus der unter Benutzung derselben Verss. in gleicher Weise verfolgten Zus. des Haferstrohs hat sich folgendes ergeben: 1. Wird mit einem Nährstoff ge-

düngt, so erhöht sich der Gehalt des Strohs an diesem Nährstoff deutlich. — 2. Bei Steigerung eines Stoffes in der Düngung konnte ein Sinken des Gehaltes an den übrigen Nährstoffen in der Mehrzahl der Fälle nicht beobachtet werden. — 3. Die von ATTERBERG zur Best. des Düngebedürfnisses bezüglich K_2O vorgeschlagene Verhältniszahl N im Korn: K_2O im Stroh = 100 : 100 kann zu falschen Schlüssen führen und ist wenigstens für Kurland nicht direkt brauchbar. — 4. Hoher K_2O-Gehalt im Stroh berechtigt, auf hohen Gehalt des Bodens an assimilierbarem K_2O zu schliefsen. Bei niedrigem K_2O-Gehalt ist der entgegengesetzte Schluſs noch nicht zulässig, da andere Faktoren hindernd gewirkt haben können. — 5. Die Pflanzen treiben unter Umständen Luxuskonsumtion, besonders im Stroh können gröſsere, über den Bedarf aufgenommene Nährstoffmengen angehäuft werden. — 6. Zuweilen wird die Unters. von Strohproben wichtige Aufschlüsse über das Düngebedürfnis eines Bodens geben können. — 7. Enthält eine Strohprobe neben wenig K_2O relativ viel Na_2O, CaO oder MgO, so deutet dies darauf hin, daſs die betreffenden Stoffe reichlich in leicht aufnehmbarer Form im Boden vorhanden sind, oder darauf, daſs es dem Boden an assimilierbarem K_2O gefehlt hat.

An einigen praktischen Beispielen zeigt Vf. sodann, in welcher Weise die besprochenen Methoden Anwendung finden können, und kritisiert schliefslich die Methoden zur Best. des Düngebedürfnisses, wie sie von JOULIE, HELMKAMPF, VILLE u. WILFARTH angegeben sind. Nur die WILFARTHsche Methode, die durch einige Vegetationsverss. geprüft wurde, besitzt nach Vf. gröſsere Wichtigkeit, da es den Anschein hat, daſs sie ziemlich gute Resultate geben wird. (J. f. Landw. 52. 193—268. 2/8. Riga. Versuchsfarm Peterhof d. polytechn. Inst.) MACH.

G. S. Fraps, *Faktoren der Ausnutzbarkeit der Pflanzennahrung.* Die Menge eines gegebenen Elementes, die bei günstigen Bedingungen von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen werden kann, hängt, abgesehen von der Löslichkeit, von vier verschiedenen Faktoren, oder richtiger Gruppen von Faktoren, ab. 1. Die Menge eines Elementes, die bei Beginn der Vegetationsperiode in einer solchen Verbindungsform vorhanden ist, daſs sie direkt von den Pflanzen absorbiert werden kann, bezeichnet Vf. als chemische Ausnutzbarkeit. — 2. Der zweite Faktor besteht in der Beschaffenheit der Bodenpartikel. Chemisch ausnutzbare Verbb. können durch schützende Umhüllungen oder auf andere Weise der Einw. der Bodenfeuchtigkeit oder der Pflanzenwurzeln entzogen werden. Dieser Einfluſs wird physikalische Ausnutzbarkeit genannt. — 3. Durch Verwitterungsprozesse während der Vegetationsperiode werden allmählich schwerer l. Verbb. in leichter l. umgewandelt und so die Menge der direkt absorbierbaren Verbindungsform vergröſsert. Diesen Faktor, dessen Bedeutung für die Assimilation des Stickstoffs zweifellos festgestellt, bei Kali und Phosphorsäure noch nicht untersucht worden ist, nennt Vf. Ausnutzbarkeit durch Verwitterung. — 4. Der vierte Faktor besteht in der verschiedenen Absorptionsfähigkeit verschiedener Pflanzen für die Nährstoffe u. wird vom Vf. physiologische Ausnutzbarkeit genannt.

Vf. hat an drei Böden unter verschiedenen Bedingungen den Einfluſs der Verwitterung untersucht. Die chemisch ausnutzbaren Nährstoffe wurden durch Extraktion mit $^1/_5$-n. und $^1/_{50}$-n. HNO_3 bestimmt. Die Resultate variieren etwas mit der Art des Bodens. Durch Bewässerung allein wird die Menge von chemisch ausnutzbarem K_2O und P_2O_5 vergröſsert, aber nur in geringem Maſse. Calciumsulfat und Calciumcarbonat verursachen im allgemeinen eine Verminderung des chemisch ausnutzbaren K_2O. — Calciumcarbonat vermindert, Calciumsulfat erhöht (in einem Falle in besonders starkem Maſse) die Menge des ausnutzbaren P_2O_5. — Die Ggw. von Ca-Salzen hat jedenfalls einen ausgesprochenen Einfluſs auf die Mengen K_2O und P_2O_5, die durch $^1/_5$-n. HNO_3 aus dem Boden extra-

hiert werden können. — Stärke oder Sägespäne vermindern beim Verwesen die Menge des chemisch ausnutzbaren P_2O_5, erhöhen aber in jedem Falle die Menge des ausnutzbaren K_2O, in einem Falle sogar um 100%. — Stalldünger ist von Wert nicht nur wegen der in demselben enthaltenen Nährstoffe, sondern auch wegen seiner Fähigkeit, K_2O in l. Form überzuführen. — Die Ausnutzbarkeit durch Verwitterung in Bezug auf den Gehalt eines Bodens an ausnutzbarem K_2O und P_2O_5 kann nicht vollkommen vernachlässigt werden, besonders dann nicht, wenn Calciumsulfat oder -carbonat oder viel organische Substanz in dem Boden enthalten sind. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **32**. 1—13. Juli. North-Carolina. Exp.-Station.) ALEXANDER.

D. Kotschenowski, *Zur Frage der Bedeutung von Kali- und Phosphorsäuredüngemitteln für die Zuckerrübe.* Aus experimentellen Unterss. zieht Vf. den Schluſs, daſs die Rüben, welche für die fabrikmäſsige Verarbeitung das geringwertigste Material darstellen, die relativ gröſste Stickstoffmenge enthalten. Der quantitative Phosphorsäuregehalt der Rüben steht im umgekehrten Verhältnisse zum Gesamtgewicht der Wurzel, indem er entsprechend der Vergröſserung der Ernte fällt und umgekehrt. Es scheint also, daſs der Phosphorsäuregehalt der Rübe, nachdem er ein bestimmtes Maximum erreicht hat, nacheinander dieselben Funktionen ausfüllen kann, ohne daſs die Zuführung neuer Phosphorsäuremengen erforderlich wäre. — Der Verbrauch an Kali hingegen wächst fast proportional mit dem Anwachsen der Ernte. (Journ. f. experim. Landwirtschaft **5**. 320—27. 29/7. Chem. Lab. d. Gutes Smeljansk d. Grafen BOBRINSKI.) LUTZ.

John Sebelien, *Der Düngewert der menschlichen Fäkalien.* Topfverss., bei denen einige Wochen alter *Menschenkot*, bezw. *Harn* auf einem mageren Sandboden im Vergleich zu Chilesalpeter geprüft wurden (Versuchspflanze Hafer), haben gezeigt, daſs der Harn-N dem Nitrat-N nur wenig nachstand, und daſs auch der Fäkal-N eine gute Wirkung besaſs, die etwa $^3/_4$ der des Nitrat-N ausmachte. Bei einseitiger Düngung mit Darmfäces (ohne Zugabe von P_2O_5 u. K_2O) betrug der totale Mehrertrag etwa $^2/_3$ der Wirkung der vollständigen Kunstdüngermischung (N + P_2O_5 + K_2O). Der menschliche Kot, selbst in ganz harnfreiem Zustand, scheint danach, sowohl als N-, wie als P_2O_5-Dünger betrachtet, weit gröſsere Erträge erzielen zu können, als nach analogen Erfahrungen mit Haustierkot zu erwarten war. Der Aufsammlung und Verwertung dieses Abfallprod. ist demnach volle Aufmerksamkeit zu schenken, doch ist zu beachten, daſs der totale Wert der von einer Bevölkerung produzierten Kotmenge nur den geringeren Teil des gemischten Harn- und Kotdüngers darstellt. (J. f. Landw. **52**. 291—300. 2/8. Aas. Chem. Lab. d. landw. Hochsch.) MACH.

W. Schneidewind und **D. Meyer**, *Die Wirkung verschiedener Stickstoffformen, insbesondere von Ammoniak und Salpeter, zu Kartoffeln und Hafer.* Bei den vorliegenden Vegetationsverss. kamen neben schwefelsaurem Ammoniak vergleichsweise Salpeter, organischer N in Form von Leim und ein Gemisch der 3 N-Formen zur Anwendung. Die Ergebnisse sind folgende: 1. Der NH_3-N erzeugte mehr Kartoffelknollentrockensubstanz als der Salpeter-N. Die Erscheinung, daſs Rüben u. Kartoffeln sich gegen die beiden N-Formen ganz verschieden verhalten, hat teilweise seinen Grund darin, daſs die Rübe für das Na_2O des Salpeters sehr dankbar ist, während die Kartoffel Na_2O so gut wie vollständig verschmäht. — 2. Beim Hafer wurde durch Nitrat-N etwas mehr Trockensubstanz erzielt als durch NH_3-N; es kann daher nicht geschlossen werden, daſs der Hafer eine besondere Vorliebe für NH_3-N besitzt, doch soll damit nicht gesagt sein, daſs er den NH_3-N nicht besser

ausnutzt als andere Getreidearten. — 3. Die aus dem Salpeter aufgenommene N-Menge war auch dann groſs, wenn die erzeugte Trockensubstanzmenge kleiner war als die durch NH_3 erzeugte. NH_3-N wird daher von der Pflanze haushälterischer verwendet. Noch sparsamer wird der organische N verwendet. Je weniger intensiv eine N-Form wirkt, desto mehr organische Substanz wird durch eine gleiche Menge von aufgenommenem N erzeugt und umgekehrt. — 4. Durch Teilung der N-Gabe und allmähliche Zuführung wurden keine Vorteile erzielt, eben so wenig durch kombinierte Gaben der 3 N-Formen. (Landw. Jahrbb. **33**. 335—42. 5/8. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

W. Schneidewind und **D. Meyer**, *Über die Wirkung der Kotphosphorsäure, sowie über die Wirkung des neuen Woltersphosphats im Vergleich zum Superphosphat und Thomasmehl.* A. Kotphosphorsäure. Bei Senf hat die P_2O_5 von Pferdekot vorzüglich, die von Kuhkot auch noch recht gut gewirkt; die Wirkung entsprach dem Gehalt der Kotarten an citronensäurelöslicher P_2O_5. Bei den Topfverss. mit Hafer, bei denen nur Kuhkot geprüft wurde, wirkte diese P_2O_5 sogar noch etwas besser als Superphosphat-P_2O_5, was jedoch wohl auf eine Nebenwirkung des Kotes zurückzuführen ist. Jedenfalls ist die Wirkung der P_2O_5 in den Kotarten eine ganz vorzügliche, die vielfach unterschätzt wird. — B. Woltersphosphat. Das durch Aufschlieſsen von Rohphosphaten mit geeigneten Gemischen von Kalk, Sand u. Glas gewonnene Phosphat, das seit vorigem Jahre in den Handel kommt, zeigte bei Vegetationsverss. mit Senf und Hafer ungefähr dieselbe Wirkung wie Superphosphat u. eine weit bessere als Thomasmehl. In seiner Nachwirkung hat es das Superphosphat noch etwas übertroffen. Aus dem Woltersphosphat wurde weniger P_2O_5 aufgenommen als aus dem Superphosphat, aber wesentlich mehr als aus dem Thomasmehl. Bei den verschiedenen P_2O_5-Formen machte sich eine ähnliche Erscheinung bemerkbar wie bei den N-Formen (s. vorst. Ref.). Je löslicher die P_2O_5, desto leichter wird sie aufgenommen, desto mehr treibt aber die Pflanze Luxus mit ihr und umgekehrt. Die gleiche, aus einem schwerer l. Phosphat aufgenommene P_2O_5-Menge erzeugt eine gröſsere Menge organischer Substanz als die aus dem leichter l. Phosphat aufgenommene. (Landw. Jahrbb. **33**. 342—47. 5/8. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

W. Schneidewind und **D. Meyer**, *Über das verschiedene Verhalten der Kartoffeln und Futterrüben gegen Kalirohsalze und reine Kalisalze.* Um den Einfluſs des *Kochsalzes*, als hauptsächlichstes Nebensalz der Staſsfurter Kalisalze, auf das Wachstum festzustellen, wurde in Vegetationsverss. neben K_2SO_4 mit NaCl gedüngt. Vergleichsweise wurden Kainit, kieselsaures und kohlensaures Kalium u. Melasseschlempedünger geprüft. Die NaCl-Düngung hat den Ertrag bei der Kartoffel neben einer kleinen K_2O-Gabe schwach erhöht, neben einer groſsen K_2O-Gabe stark herabgedrückt, während sie bei den Rüben, besonders im letzteren Fall, die Ernte erheblich steigerte. Der Trockensubstanzgehalt (ebenso wie der Stärkegehalt) wurde bei der Kartoffel durch NaCl herabgedrückt, bei der Rübe schwach erhöht. Die Kartoffeln haben infolge der Na_2O-Düngung nur im Kraut mehr Na_2O aufgenommen, während die Rüben ihren Na_2O-Gehalt wesentlich erhöhten. Dagegen war die Cl-Aufnahme der Kartoffeln in den Knollen u. noch mehr im Kraut sehr verstärkt; das Cl muſs daher in anderer Form als in der von NaCl aufgenommen sein. Analog hat auch der Kainit bei den Kartoffeln schlechter, bei den Rüben besser gewirkt als die reinen Salze. Auch die Aufnahme von Cl u. Na_2O wurde in ähnlicher Weise beeinfluſst wie durch die NaCl-Beigabe zu den reinen Salzen. Das kieselsaure u. das kohlensaure Kalium, sowie der Melasseschlempedünger haben bei den Kartoffeln am schlechtesten gewirkt. Bei den Rüben fiel besonders der

Melasseschlempedünger ab, während das Silikat und das Carbonat dem reinen Sulfat u. Chlorid nicht nachstanden. (Landw. Jahrbb. **33**. 347—53. 5/8. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

W. Schneidewind und **O. Ringleben**, *Die Wirkung der Kalirohsalze und der reinen Kalisalze bei verschiedenen Kalkformen.* In verschiedenen Pflanzen wurde Kainit, KCl und K_2SO_4 in wechselnden Mengen neben grofsen und kleinen Gaben von $CaCO_3$ und Gips, bezw. ohne CaO-Düngung auf einem mit 2,5% Torf versetzten Sand und einem Gemisch von Sand mit 10% humosem Lehmboden geprüft. Die Verss. haben folgendes ergeben: 1. Waren ungenügende Mengen von $CaCO_3$ im Boden, so wirkte Kainit schlechter als KCl u. K_2SO_4, im anderen Fall übertraf der Kainit in seiner Wirkung die hochprozentigen Salze. Der CaO-Gehalt des Bodens ist daher bei hohen Salzgaben (Düngung mit Rohsalzen) auch für Mineralböden von Bedeutung, wenn auch nicht in dem Mafse wie nach BAUMANN für Moorböden. — 2. Gipsdüngung war direkt schädlich für ein Kleegrasgemisch, besonders bei gleichzeitiger Kainitdüngung. Der Hafer war nicht so empfindlich, während bei Kartoffeln Ertrag und Stärkegehalt durch Gipsdüngung wesentlich erhöht wurde. — 3. In einem K_2O-armen Sandgemisch und gleichzeitig kleinerem Bodenvolumen wirkte Kainit auch bei Kartoffeln ebenso günstig wie die reinen Salze; wurde die Bodenmenge gröfser (Kastenverss.) u. etwas K_2O-reicher gewählt, so standen die Ergebnisse mit den Beobachtungen in der Praxis wieder im Einklang. — 4. Sehr dankbar für die Nebensalze der Kainitdüngung waren immer die Getreidearten und auch die Rüben, so dafs, wenn eine Verkrustung des Bodens nicht zu befürchten ist, der Kainit der hierfür geeignetere Dünger bleibt. — 5. Die günstige Wirkung der Na-Salze ist nicht nur darauf zurückzuführen, dafs das Na_2O bis zu einem gewissen Grade das K_2O zu ersetzen vermag; die Na-Salze bewirkten vielfach noch eine Ernteerhöhung, wenn K_2O in grofsem Überschusse vorhanden war. Vielleicht setzen sich die Na-Salze mit Phosphaten u. Nitraten zu Na-Phosphat u. -Nitrat um, und diese ll. und leicht diffusiblen Salze führen den Pflanzen N_2O_5 u. P_2O_5 schneller zu als die Salze anderer Basen. — 6. Die aus KCl, K_2SO_4, bezw. Kainit entnommenen K_2O-Mengen waren bei den vorliegenden Verss. fast die gleichen. — 7. Das Cl der Düngung lagerte sich beim Getreide immer im Stroh, bei den Wurzelfrüchten fast in der ganzen Menge im Kraut ab. (Landw. Jahrbb. **33**. 353—71. 5/8. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

D. Meyer, *Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Kalk- und Magnesiaformen.* Die Ergebnisse ausgedehnter Vegetationsverss. (vgl. auch Landw. Jahrbb. **30**. 619; C. **1901**. II. 825) fafst Vf. in folgender Weise zusammen: 1. $MgCl_2$ wirkte nicht, $MgSO_4$ nur unbedeutend, kohlensaure und gebrannte (auch citronensaure) Magnesia dagegen ebenso ertragssteigernd wie $CaCO_3$. Die günstige Wirkung des $MgCO_3$ wurde, ausgenommen bei Lupinen, bei allen Versuchspflanzen (Pferdebohnen, Wicken, Erbsen, Rotklee, Senf und Möhren) beobachtet. Der durch reines $MgCO_3$ bewirkte Mehrertrag war teils etwas höher, teils etwas niedriger als der durch ebensoviel reines $CaCO_3$ erzielte. Eine geringere Wirkung des MgO gegenüber CaO trat hauptsächlich bei Möhren hervor. Durch geteilte Gaben (je 50% CaO und MgO) wurde teils mehr, teils ebensoviel, teils weniger als durch einseitige CaO-, bezw. MgO-Düngung erzielt. Bei Lupinen trat durch MgO eine stärkere Ertragsverminderung als durch CaO ein. $MgCO_3$ vermochte $CaCO_3$ in einen CaO-bedürftigen Boden in seiner ertragssteigernden Wirkung völlig zu ersetzen. Dolomitische Kalke sind somit nach ihrem CaO- und MgO-Gehalt zu bewerten. — 2. Reines $MgCO_3$ u. $CaCO_3$ wirkten besser als feingepulverter Marmor u. Magnesit; Marmor wirkt noch relativ gut, Magnesit mangelhaft. In gebrannter Form waren

sie den reinen Carbonaten überlegen. — 3. Durch MgO-Düngung wird im allgemeinen der CaO-Gehalt der Pflanzen erniedrigt, der MgO-Gehalt erhöht. — 4. Der CaO-Gehalt der Körner wurde bei Pferdebohnen durch CaO-Düngung etwas erhöht, durch eine gesteigerte CaO-Gabe jedoch nicht mehr. Der MgO-Gehalt der Körner wurde weder durch CaO-, noch durch MgO-Düngung merklich beeinflufst. — 5. Bei Körnerfrüchten gelangte der gröfste Teil der infolge der Düngung mehr aufgenommenen CaO-, bezw. MgO-Menge im Stroh zur Ablagerung. — 6. Die Abhängigkeit des Maximalertrags von einem bestimmten Verhältnis von CaO : MgO im Boden, wie LOEW festgestellt haben will, zeigte sich ebensowenig zutreffend, wie die nachteilige Wirkung einer MgO-Düngung bei höherem MgO- als CaO-Gehalt, wenn die Gaben nicht zu hoch bemessen wurden. Bei unzureichendem CaO-Gehalt des Bodens wurde der Ertrag durch CaO wie durch MgO gesteigert. Bei Böden mit genügendem CaO-, aber verschiedenem MgO-Gehalt wurde der Ertrag weder durch CaO, noch durch MgO erhöht oder vermindert. Die Kalkbedürftigkeit eines Bodens dürfte demnach nur nach dem CaO-Gehalt zu beurteilen sein, ausgenommen bei Böden, die einen besonders hohen Gehalt an $MgCO_3$ besitzen. — 7. Die 10%ig. HCl hat sich zur Best. der leicht aufnehmbaren CaO- und MgO-Mengen nicht bewährt, das geeignetste Lösungsmittel für beide Nährstoffe dürfte eine 10%ig. NH_4Cl-Lsg. sein. — 8. Gegen sehr hohe MgO-Gaben waren die einzelnen Kulturpflanzen verschieden empfindlich. Eine nachteilige Wirkung sehr hoher MgO-Gaben, wie sie sich in Gefäfsen bemerkbar machte, konnte unter gleichen Verhältnissen bei Freilandversuchen nicht konstatiert werden. (Landw. Jahrbb. **33**. 371—404. 5/8. Halle a. S. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

B. Schulze, *Studien über die Entwicklung der Roggen- und Weizenpflanzen.* Von *Roggen* (von einem guten sandigen Lehmboden in hoher Kultur) wurden je 100 Pflanzen am 29/10. (40 Tage nach der Saat), am 22/4., am 20/5. und am 16/6. (Ende der Blütezeit), von *Weizen* (von einem leistungsfähigen Weizenboden) gleichfalls je 100 Pflanzen am 29/10. (37 Tage nach der Saat), am 22/4. und am 16/6. (Zeit des Schossens) entnommen und das so gewonnene Material, das nach Vf. als ein n. entwickeltes u. einwandsfreies angesehen werden darf, eingehend untersucht. Bezüglich der ausführlich erörterten Einzelergebnisse mufs auf das Original verwiesen werden. Die hauptsächlichsten Schlufsfolgerungen sind folgende: 1. Der Roggen hat mit dem Ablauf des Winters fast die Hälfte seines späteren N-Gehaltes bereits in sich aufgenommen. Beim Weizen fällt die N-Aufnahme hauptsächlich in die Zeit von Ende April bis zur beginnenden Körnerbildung; zur Zeit des Schossens ist die N-Aufnahme noch keineswegs beendet, wie dies beim Roggen der Fall ist. Beim Roggen ist daher schon während des Winters für das Vorhandensein ll. N-Verbb. zu sorgen. Beide Cerealien müssen einen reichlichen Vorrat hiervon bereits bei Beginn der Frühjahrsentw. verfügbar haben. — 2. Die Aufnahme der P_2O_5 vollzieht sich namentlich während des intensiven Frühjahrswachstums bis zum Schossen, beim Weizen wohl auch noch in späterer Zeit. — 3. K_2O wurde namentlich vom Roggen, aber auch vom Weizen schon während des Winters merklich aufgenommen, die bei weitem stärkste Aufnahme erfolgte jedoch parallel mit der stärksten B. von Kohlehydraten und Gewebselementen in der Zeit vom Beginn der Frühjahrentw. bis zum Schossen. — 4. CaO und MgO werden von den jungen Pflanzen spärlicher aufgenommen, erst die sich streckenden Pflanzen haben stärkeren Bedarf; es ist daher wohl anzunehmen, dafs ihre Aufnahme ebenso wie die der SiO_2 mit der Erstarkung und Festigung der Gewebe im Zusammenhang steht. Ferner läfst sich deutlich erkennen, dafs die B. von Amiden und in Ä. l. Bestandteilen beim Roggen zur Zeit des Schossens ihr Ende erreicht. Ein wesentlicher Teil der vorhandenen Amidverbb. geht später in Eiweifs über. Die Zeit vom Be-

ginn der Frühjahrsentw. bis zum Schossen ist die bei weitem intensivste Arbeitszeit aller Pflanzenorgane, besonders wird die Assimilation des C überaus lebhaft betrieben. In dieser Zeit entstehen allein (beim Roggen innerhalb 28, beim Weizen innerhalb 54 Tagen) $^1/_2$—$^3/_4$ der gesamten zur Zeit der Ernte vorhandenen Trockensubstanz in Form von N-freien Extraktstoffen u. Gewebesubstanz. (Landw. Jahrbb. **33**. 405—41. 5/8. Breslau. Agrik.-chem. Vers.-Stat.) MACH.

Analytische Chemie.

Alfred Daniel Hall, *Die mechanische Bodenanalyse und die Zusammensetzung der dabei entstehenden Fraktionen.* (J. Chem. Soc. London **85**. 950—63. 31/7. — C. **1904**. II. 609.) MACH.

Friedrich Strohmer, *Bericht über die Tätigkeit der chemisch-technischen Versuchsstation des Centralvereins für Rübenzuckerindustrie in der österreichisch-ungarischen Monarchie für das Jahr 1903.* Eine kurze Zusammenfassung der von der genannten Anstalt ausgeübten Tätigkeit im Dienste der Kontrolle und in wissenschaftlicher Beziehung. Am Schluſs werden eine Reihe von Analysen von *Rohmaterialien* und *Abfallprodd.* (vorzugsweise *Futtermitteln*) mitgeteilt. (Mitt. d. chem.-techn. Vers.-Stat. d. Centralver. f. Rübenzuck.-Ind. in Österr.-Ungarn **1904**. 1—13. Wien; Sep. v. Vf.) MACH.

M. Scholtz, *Gemischte Indikatoren.* Das Verhalten gemischter Indikatoren, die in der Analyse in Einzelfällen praktisch verwendet werden, kann über die Stärke der Indikatoren als SS. oder Basen wichtige Aufschlüsse geben. In saurer Lsg. wird von zwei Indikatoren die stärkere S. zuerst den Farbenumschlag mit KOH geben (z. B. p-Nitrophenol vor Phenolphtaleïn). Man kann so die Reihenfolge der Stärke bestimmen. Geben zwei Indikatoren den gleichen Farbenumschlag, so vergleicht man sie einzeln mit einem dritten von ähnlicher Stärke. Für die sauren Indikatoren erhält der Vf. folgende Reihenfolge: 1. Alizarinsulfosäure, Jodeosin. 2. p-Nitrophenol. 3. Luteol = Oxychlordiphenylchinoxalin. 4. Hämatoxylin, Rosolsäure. 5. Lakmus. 6. Curcuma. 7. Phenolphtaleïn. Alizarin steht zwischen 2. und 5., Fluoresceïn zwischen 1. und 5., Tropäolin 000 zwischen 3. und 5., Kochenille vor 5., Galleïn vor 2., Lakmoid vor 6., Phenacetolin vor 5., Brasilin unter 3., α-Naphtolbenzeïn unter 5. Die Mischfarbe tritt nur in sehr groſsen Verdünnungen rein hervor. — In entsprechender Weise läſst sich die Stärke der basischen Indikatoren bestimmen. Vf. rechnet Methylorange und Tropäolin 00 (Na-Salz der Phenylaminoazobenzolsulfosäure) zu den basischen Indikatoren; er meint, daſs die Ionisationsvorgänge an der N-Gruppe von der an der Sulfosäuregruppe ganz unabhängig sind, daſs für den Farbenumschlag aber nur die ersteren in Frage kommen. Cyanin ist eine stärkere Base als Dimethylaminoazobenzol, Methylorange u. Tropäolin 00, Kongorot ist ebenfalls stärker als Tropäolin 00. Untersucht man basische neben sauren Indikatoren, so reagieren beim Neutralisieren der salzsauren Lsgg. mit KOH zuerst die basischen Indikatoren. Die Reihenfolge des Reagierens beginnt also mit der schwächsten Base, steigt zur stärksten Base und springt zur stärksten S. über. (Z. f. Elektrochemie **10**. 549—53. 29/7. [27/6.] Greifswald. Chem. Inst. pharmaz. Abteil.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Pellet, *Analyse der Kohlen.* Vf. verglich die vorgeschlagenen Methoden zur Analyse von Brennmaterialien, welche er gröſstenteils angibt, und teilt einige, besonders auch für die Zuckerchemie interessante Beobachtungen mit. Seine Ope-

rationsweise, welche rasch und mit einfacher Laboratoriumseinrichtung zutreffende Resultate ergibt, ist die folgende: 1. Durchschnittsprobe in Form eines Sieb Nr. 80 oder 100 passierenden Pulvers; gröfsere Stücke geben erhebliche Abweichungen.

2. Feuchtigkeitsgehalt: Man erhitzt 1—2 g in einer breiten Metall(Nickel)schale mit wenig hervorstehendem Rand auf 100—105° im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht und wägt zum ersten Male nach 10—15 Minuten. Gewichtskonstanz ist oft unmöglich; es genügt eine Differenz von 2 mg mehr oder weniger, da bisweilen die folgende Wägung eine höhere Zahl gibt als die vorhergehende.

3. Aschenbestimmung: Man erwärmt 0,5—1 g in einer flachen Pt-Schale (einige Millimeter Rand) allmählich zur Rotglut unter Anwendung eines Muffelofens bis zu konstantem Gewicht; bei rascher Operation Dauer 15—30 Minuten. Man vermeide die Anwendung direkter Brenner, welche Pt-Schalen etc. schädigen; es werden auf letzteren schwärzliche Überzüge hervorgebracht, welche man als vermeintliche Kohle entfernt, welche aber fein verteiltes Pt sind, herrührend von der Einw. der KW-stoffe auf das Metall; praktisch und leicht regulierbar ist der Koksofen.

4. Bestimmung der flüchtigen Bestandteile. Man erhitzt 1—2 g in einem Pt-Tiegel (mit gerändertem Deckel), welcher auf einem Pt-Dreieck sitzt, stark genug, um den ganzen Tiegel in Rotglut zu bringen; dringt keine leuchtende Flamme mehr aus dem Tiegel hervor, so erhitzt man noch 3 Minuten, läfst abkühlen und wägt. Bei mehreren Wägungen während eines Prozesses kann das letzte Gewicht nicht als Grundgewicht für die neue Wägung dienen; nach jeder Abkühlung dringt Luft in den Tiegel ein, verbrennt dort Kohle und ändert das Gewicht nach jeder Calcination; über eine konstante Wärmequelle, den elektrischen Ofen, s. unten.

5. Bestimmung des S. In der Fl. der kalorimetrischen Bombe bestimmt man den H_2SO_4-Gehalt, hierauf den S-Gehalt der Probe direkt durch Erhitzen mittels Spiritus- oder Öllampe eines innigen Gemenges von 1 g Kohlepulver (s. I.) mit einem Gemisch von 20 g reinem und trockenem Na_2CO_3 und 10 g reinem KNO_3, welche beide H_2SO_4-frei sein müssen. Die geschmolzene M. behandelt man mit W., säuert mit HCl an und bestimmt die H_2SO_4 mittels $BaCl_2$, ohne zur Trockne eingedampft zu haben. Gibt man Schwefeleisen zur Kohle, so verwandelt sich dieses bei der Verbrennung in Eisenoxyd, der S verbrennt zu H_2SO_4, ohne die Menge der vorher in der Kohle vorhandenen Sulfate zu vermehren, wie Vf. besonders darlegt. $CaCO_3$ wird bei Dunkelrotglut für sich noch nicht zers., jedoch durch Einw. von Kieselsäure. — Bei einiger Gewandtheit dauert die Analyse eine Stunde, ohne S-Best. ½ Stunde; es empfiehlt sich, die Analyse doppelt zu machen.

Anwendung des elektrischen Ofens zur Analyse der Kohlen. Die Wünsche nach 1. einer konstanten Temperatur, 2. einer konstanten und beliebig zu ändernden Temperatur und 3. einer gleichmäfsigen Erwärmung der Schale erfüllt der elektrische Ofen von Heraeus, welcher Temperaturen von 1600—1700° gibt und zur Best. der Asche u. der flüchtigen Bestandteile bei 1000° gut brauchbar ist; die Dauer der Best. übersteigt nicht diejenige beim Gasmuffelofen. (Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. **21**. 1203—23. Juni. [6/6.].) Bloch.

E. Rupp u. **A. Bergdolt**, *Über eine titrimetrische Bestimmung der Erdalkalimetalle.* Das Verf. ist auf die Unlöslichkeit, bezw. Schwerlöslichkeit der Erdalkalioxalate gegründet und besteht in einer Rücktitration der nicht verbrauchten Oxalsäure durch $KMnO_4$. Benutzt wird eine ca. 3,5%ig. Lsg. von kristallisiertem Ammoniumoxalat oder eine Normallsg. von Oxalsäure. Zur Titerstellung der etwa $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. benutzten Vff. das Verf. von Volhard (Liebigs Ann. **198**. 333)

und stellten sodann auf diese Permanganatlsg. die Oxalatlsg. in der Weise ein, daſs sie 5 ccm mit 150 ccm h. W. versetzten u. nach dem Ansäuern mit 10—20 ccm 20%ig. H_2SO_4 mit der $KMnO_4$-Lsg. auf bestehenbleibende Rosafärbung titrierten. In der gleichen Weise wird die Resttitration im Filtrat der Fällungsgemische ausgeführt, aufserdem aber den Titrationsproben etwa 2 g gepulvertes Manganosulfat zugesetzt. Wird n. Oxalsäurelsg. als Fällungsreagens verwendet, so kann auch die $KMnO_4$-Lsg. umgekehrt nach LUNGE (Z. f. angew. Ch. **1904**. 265; C. **1904**. I. 1036) auf die Oxalsäure eingestellt werden.

Best. von Ca: Um genaue Resultate zu erhalten, muſs das Reaktionsgemisch nach vollzogener Fällung noch etwa 3 Min. lang aufgekocht werden. Man versetzt die Calciumsalzlsg. mit 1—2 g NH_4Cl, erhitzt auf dem Drahtnetz zum Sieden, setzt NH_3 in geringem Überschuſs und sodann ein bekanntes Volumen Ammoniumoxalat- oder Oxalsäurelsg. zu, erhitzt noch weitere 3 Min., kühlt in W. ab, füllt auf das Volumen auf, filtriert und bestimmt in 50—100 ccm Filtrat den Oxalatüberschuſs wie oben angegeben. — Best. von Sr: Der Oxalat-, bezw. Oxalsäurezusatz ist ziemlich reichlich zu bemessen, da das Strontiumoxalat in Alkalioxalatlsgg. wesentlich unlöslicher ist, als in reinem W. Vor Ergänzung des Volumens bleibt die Reaktionsfl. mindestens 1 Stunde lang in k. W. stehen. — Best. von Ba: Das Reaktionsgemisch muſs etwa 24 Stunden im k. W. stehen bleiben; im übrigen verfährt man wie bei der Best. des Sr.

Summenbest. von Ca und Sr: Die Summenbest. der beiden Erdalkalimetalle in gemeinsamer Lsg. wird in derselben Weise ausgeführt, wie die Best. der Einzelkomponenten. — Best. von Ca und Ba: Summenbest. wie oben angegeben. Eine Einzelbest. von Ca in Ggw. von Ba-Salzen läſst sich auf die verschiedene Löslichkeit der Sulfate, bezw. auf das dadurch bedingte verschiedene Verhalten derselben gegen Oxalsäure begründen. Man fällt die Salzlsg. durch Na_2SO_4-Lsg. aus, erhitzt die Sulfatfällung auf dem Drahtnetz zum Sieden, setzt tropfenweise eine bestimmte Menge Oxalatlsg. zu, erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade weiter, läſst 1 Stunde erkalten, ergänzt auf das Volumen, filtriert und titriert das Filtrat wie üblich mit $KMnO_4$. Die Differenz ergibt das Ba. Eine analoge Umsetzung eines Calcium- und Bariumcarbonat- oder -phosphatgemisches gelingt nicht, weil einerseits das Bariumcarbonat die Umsetzung mitmacht, und andererseits die Umsetzung des Calciumphosphats keine vollständige ist. Auch das Ba läſst sich in Ggw. von Ca-Salzen einzeln bestimmen, u. zwar nach der Chromatresttitrationsmethode. Ein bekanntes Volumen 4%ig. Kaliumchromatlsg. von genau ermitteltem Thiosulfatwert versetzt man mit einigen Grammen Na-Acetat, verd. mit W. auf 100 ccm, erhitzt auf dem Wasserbade, gibt unter Umschwenken die Calciumbariumsalzlsg. hinzu, läſst erkalten, ergänzt auf das Volumen, filtriert und titriert 50—100 ccm Filtrat nach Zusatz von 5—10 ccm 25%ig. HCl und 2 g KJ 5 Min. später mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. Der Ba-Thiosulfatwert — 1 ccm $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. = 0,00458 g Ba — ist in den Ba-Permanganatwert — 1 ccm $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. = 0,00687 g Ba — umzurechnen. Die Differenz ergibt das Ca. — Best. von Sr und Ba: Summenbest. wie oben, Einzelbest. des Ba nach der Chromatmethode unter Zusatz von freier Essigsäure. — Best. von Ca, Sr und Ba: Summenbest. wie üblich, Einzelbest. des Ba nach der Chromatmethode in Ggw. von freier Essigsäure. — Die Ggw. von Mg stört bei der titrimetrischen Best. der alkal. Erden nicht. (Arch. der Pharm. **242**. 450—62. 11/8.) DÜSTERBEHN.

S. S. Knight, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Eisen.* 2 g der Probe werden mit 1 g des reinsten, durch H_2 reduzierten Fe-Staub, dessen S-Gehalt bestimmt worden ist, gemischt. Das Gemisch wird in einem kleinen Porzellantiegel mit einem weiteren Gramm Fe-Staub gleichmäſsig über-

schichtet und mit einer kleinen Scheibe aus quantitativem Filtrierpapier bedeckt. Der mit dem Deckel versehene Tiegel wird dann über der Gebläseflamme 10 Min. lang so hoch als möglich erhitzt. Der erkaltete Inhalt des Tiegels wird in einer gewöhnlichen Entwicklungsflasche mit HCl behandelt und die entweichenden Gase in den üblichen Absorptionsgefäßen gewaschen. Als Absorptionsfl. wird ammoniakalische $CdCl_2$-Lsg. benutzt, die nach der Absorption mit eingestellter Jodlsg. titriert wird.

Die Methode gibt mit den normalen gravimetrischen Methoden genau übereinstimmende Resultate. (Amer. Chem. J. **33**. 84—85. Juli. [16/2.] Birmingham, Ala.)

ALEXANDER.

J. Köster, *Elektrolytische Bestimmung des Mangans.* Die vom Vf. erprobten Vorschriften sind: Als Anode nehme man eine gut mattierte Platiniridiumschale; die Pt-Kathode rotiere 600—700 mal pro Minute, dem Mn-Salz (nicht $MnCl_2$!) setze man 5—10 g Ammoniumacetat, 2—3 g Chromalaun und zur Hintanhaltung der Schaumbildung einige ccm A. zu; Volumen der Gesamtlsg. 110—130 ccm. Die Spannung darf 7 Volt, die Stromdichte ND_{100} 4—4,5 Ampère betragen. Vor dem Einschalten erhitze man auf 75° und entferne die Flamme; die Temperatur soll 85° nicht übersteigen. Wenn Chromalaun einen Nd. erzeugt, setzt man 10 ccm absol. A. zu. Sind 0,2 g Mn oder weniger vorhanden, so arbeitet man mit der gleichen Volt- und Ampèrezahl wie oben; ist die Mn-Menge größer (bis 0,3 g), so elektrolysiert man mit 4—5 Volt und 2 Ampère. Bei Ggw. von Chromalaun muß nach dem Glühen nochmals mit h. W. gewaschen werden. Bei rotierender Elektrode ist die Analyse in 20—25 Min. beendet. (Z. f. Elektrochemie **10**. 553—54. 29/7. [29/6.] Aachen. Elektr. Lab. d. Techn. Hochschule.)

W. A. ROTH-Berlin.

Dioscoride Vitali, *Beitrag zum chemisch-toxikologischen Nachweis von Kaliumpermanganat.* $KMnO_4$ ist infolge seiner starken oxydierenden Wirkung auf Gewebe und Fll. im tierischen Organismus ein starkes Gift. In neutraler Lsg. bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren verläuft die Oxydation gemäß der Gleichung:

$$H_2KMn_4O_{10} = 4MnO_2 + H_2O + KOH.$$

Bei Ggw. genügender Mengen freier SS. entsteht dagegen ein Manganosalz nach der Gleichung:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O + 5O.$$

Im Organismus finden sich außer der geringen Menge von Salzsäure im Magensaft keine freien SS., so daß $KMnO_4$ im Organismus hauptsächlich in das *Hydroxyd* von *Mangandioxyd* übergeht, aus dessen B. man auf die Einführung von $KMnO_4$ schließen wird. Diese Umwandlung geht so rasch vor sich, daß man kaum ein Gegenmittel geben kann, als daß z. B. angesäuertes H_2O_2 in Betracht käme. Vf. hat fein geschnittenes Fleisch mit $KMnO_4$-Lagg. versetzt; dasselbe färbte sich äußerlich braun, und ließ sich in demselben nach dem Einäschern u. Erhitzen der Asche mit etwas überschüssiger konz. H_2SO_4 nach Zusatz von $KBrO_3$ das Mangan durch die Violettfärbung von $MnSO_4$ nachweisen. Ein Stückchen des braun gefärbten Fleisches ergab mit wenig kons. HCl eine intensive rotbraune Färbung, die auf Zusatz von W. und etwas KJ enthaltender Stärke in ein intensives Blau überging. Eine ebensolche Färbung entsteht, besonders beim Erhitzen, auf Zusatz von W. u. einigen Tropfen alkoh. Guajakharztinktur zum betreffenden mit $KMnO_4$ versetzten Fleisch. Ein solches gibt ferner in der 10—20-fachen Menge kons. HCl auf Zusatz von Aloin eine Rotfärbung und mit W. auf Zusatz von einer äther. Phtalinlsg., von HCl und darauf von KOH bis zur alkal. Rk. beim Schütteln eine Violettfärbung. Schließlich ist noch folgende Rk. für $MnO_2 + H_2O$ charakteristisch:

Man versetzt etwas des betreffenden Fleisches mit verd. HCl und einigen Tropfen einer Anilinsulfatlsg.; beim Durchschütteln färbt sich die Mischung blau, bezw. blaugrün. Das MnO_2 + H_2O wirkt auch auf das Eiweifs unter B. eines *Manganalbuminats*, über das nähere Mitteilungen folgen sollen. Da das $KMnO_4$ nur oberflächlich die Gewebe braun färbt, geht im Inneren derselben die Fäulnis weiter vor sich, und durch das als Fäulnisprod. auftretende $(NH_4)_2S$ wird das Mangandioxyd zu Oxyd, bezw. zum fleischfarbenen MnS reduziert, d. h. die Braunfärbung verschwindet. Bei eingetretener Fäulnis wird man sich daher mit dem Nachweis von Mangan begnügen müssen. Nach Tierverss. von PUGLIESE beträgt die tödliche Dose pro kg Meerschweinchen etwa 0,2 g, die sich für den Menschen auf etwa 10 g berechnet. Ein oberflächlich durch MnO_2 braun gefärbtes Gewebe gibt mit H_2O_2 eine reichliche Gasentw., die in weit geringerem Grade auch von dem im Blut und damit im Gewebe sich stets findenden Fibrin hervorgerufen wird. (Boll. Chim. Farm. **43**. 493—504. Juli. Bologna. Chem. toxikol. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Adalbert Segin, *Über den Nachweis von Kokosfett in Butter*. Bei Gelegenheit der Nachprüfung der Verff. von VANDAM und BÖMER bestimmte Vf. die flüchtigen wasserl. und wasserunl. Fettsäuren des *Palmins* und *Hammeltalges* und ermittelte, wie bei fortgesetzter Dest. das Verhältnis der wasserl. SS. zu den wasserunl. sich gestaltet. I. = Palmin, II. = Hammeltalg.

Nr. der Dest.	In 100 ccm Destillat enthaltene Fettsäuren				Gesamtmenge der flüchtigen Fettsäuren	
	wasserlöslich		wasserunlöslich			
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
1.	8,2	0,5	17,5	1,0	25,7	1,5
2.	3,8	0,3	10,2	1,1	14,0	1,4
3.	2,9	0,35	9,6	0,9	12,5	1,25
4.	2,4	0,4	9,2	1,2	11,6	1,6
5.	2,0	0,3	8,4	1,1	10,4	1,4
6.	1,5	0,25	7,2	0,9	8,7	1,45
7.	1,0	0,4	6,4	1,05	7,4	1,45
8.	0,9	0,3	6,0	1,2	6,9	1,5

Die flüchtigen wasserl. Fettsäuren des Kokosfettes vermindern sich also viel rascher als die wasserunl., und selbst bei häufig wiederholtem Abdestillieren erhält man kein neutrales Destillat.

Um einen Aufschluſs über die Zus. der im Kokosfett vorkommenden flüchtigen SS. zu erhalten, wurde das mittlere Molekulargewicht der wasserl., wasserunl. und der Gesamtmenge der flüchtigen SS. ermittelt und für die ersteren zu 114, für die zweiten zu 163 und für die letzteren zu 156 im Mittel gefunden. Aus den erhaltenen Zahlen läſst sich folgern, daſs die in W. l. flüchtigen SS. vorzugsweise aus Capronsäure, die in W. unl. SS. aus Caprinsäure bestehen werden. — Der Phytosteringehalt des Kokosfettes wurde nach dem BÖMERschen Verf. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **1**. 532; **4**. 865; C. **98**. II. 646; **1901**. II. 1043) zu 0,15% im Mittel bestimmt. Da der Cholesteringehalt der Butter im Mittel 0,34% beträgt, so ist es unwahrscheinlich, daſs auf diesem Wege noch weniger als 15—20% Kokosfett in der Butter nachgewiesen werden können.

Nach VANDAM (Ann. d. Pharm. **1901**. 201; vgl. Rev. intern. falsific. **15**. 61; C. **1902**. II. 485 und RANWEZ, Rev. intern. falsific. **14**. 89; C. **1901**. II. 835) ist der Unterschied der Löslichkeit der flüchtigen Fettsäuren der Butter und des Kokosfettes am gröſsten in 60%ig. A. Nach der verbesserten Methode — Fällen der in

60%ig. A. gel. SS. durch W. — erhöht sich der Unterschied von 11 : 44,2 auf 5 : 42. Trotz dieses grofsen Löslichkeitsunterschiedes läfst sich, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, ein Kokosfettzusatz zur Butter von 10—20% kaum noch mit Sicherheit nachweisen. Die 3 Butterproben lieferten, bezogen auf 5 g, bei dieser Methode die Löslichkeitszahl 4,5, 4,6 und 5,0, das Palmin die Zahl 43,7.

Die Butter enthält:		50	40	30	20	10	5% Palmin
Löslichkeitszahl der Butter	I.	11,7	9,8	8,9	7,0	6,1	5,2
„ „ „	II.	10,7	9,0	7,6	5,7	5,2	4,9
„ „ „	III.	14,1	11,4	8,2	6,9	5,3	4,7

Vergleicht man die Werte der VANDAMschen mit jenen der REICHERT-MEISSLschen, HÜBLschen und KÖTTSTORFERschen Methode, so ergibt sich, dafs ein Zusatz von Kokosfett in der Höhe von 30 und mehr Prozent nach VANDAM immer noch sicherer ermittelt werden kann, als nach den 3 letzteren Verff. — Von allen bis jetzt bekannten Methoden dürften die von JUCKENACK und PASTERNACK (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **7**. 193; C. **1904**. I. 1025) und die von POLLENSKE (Arbb. Kais. Ges.-A. **20**. 545; C. **1904**. I. 905) wohl die aussichtsreichsten sein. (Arch. der Pharm. **242**. 441—50. 11/8. Würzburg. Techn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Andrea Archetti, *Nachweis der Rhodanwasserstoffsäure im Harn.* (Antwort an Z. POZZI.) In dieser Erwiderung geht Vf. auf die von POZZI (S. 619) geltend gemachten Einwände ein. (Boll. Chim. Farm. **43**. 504—6. Juli. Nova Brianza.) ROTH-Breslau.

P. Jeancard und **C. Satie**, *Beitrag zur Analyse der Rosenöle.* 1000 kg der grünen Bestandteile der Rosenblüten (Kelch, Pistill, Staubfäden etc.) ohne die Blumenblätter lieferten bei der Wasserdampfdest. etwa 50 g eines grünen Öles von nachstehenden Eigenschaften: E.: +8°, Stearopten: 51,13%, D^{15}.: 0,8704, $[\alpha]_D^{15}$ = —41°, SZ.: 6,12, VZ.: 22,4, Gesamtalkohole: 13,99%, Citronnellol: 13,56%; 96%ig. A. scheidet ein grünes Öl ab. Das Stearopten besteht in der Hauptsache aus einem Körper vom F. 14°. — Ein aus **ganzen** Rosen von Cannes durch wiederholtes Abziehen gewonnenes Öl besafs folgende Konstanten. Öl: E.: 25,5°, Stearopten: 33,20%. Eleopten: D^{15}.: 0,8790, $[\alpha]_D$ = —3°, Löslichkeit in 70%ig. A.: 2, Gesamtalkohole: 88,55%, Citronnellol: 22,40%. — Durch einfaches Abziehen von 1 kg W. auf 1 kg Blüten erhielten Vff. eine geringe Menge eines Öles von folgenden Eigenschaften: E.: 25,9°, Stearopten: 58,88%, SZ.: 2,24, VZ.: 14,70, Gesamtalkohole: 32%, Citronnellol: 15,10%. — Ein durch Dest. von **Teerosen** gewonnenes Öl von eigenartigem Geruch enthielt 72—74% Stearopten, obgleich der E. nur 23,5° betrug. Dieses Stearopten bestand jedoch aus zwei Körpern, von denen der eine bei 14°, der andere bei 40° schm.

Es scheint daher wenig rationell zu sein, die Rosenöle nur nach ihrem E. zu beurteilen. Besser ist es, wenigstens den Stearopten- und Citronnellolgehalt des Öles zu bestimmen, was in folgender Weise geschehen kann: Man versetzt 10 g Öl in einem Becherglas mit 50 ccm Aceton, kühlt, ohne zu rühren, auf —10° ab, filtriert auf einem durch eine Kältemischung gekühlten, gewogenen Filter ab, wäscht mehrmals mit Aceton und trocknet im Vakuum. Die Fl. wird von neuem abgekühlt. Erfolgt keine weitere Stearoptenabscheidung, so destilliert man das Aceton, zum Schlufs im Vakuum, ab und bestimmt im zurückgebliebenen Eleopten die hauptsächlichsten Konstanten, vor allem den Citronnellolgehalt. SZ. und VZ. sind besser an Öl selbst zu ermitteln.

Eine Reihe von Analysen, ausgeführt an Rosenölen aus dem Orient, führte zu

folgenden Grenzwerten. Öl: E.: 19—21°, Stearopten: 18—23%. Eleopten: D^{15}.: 0,886—0,888, $[\alpha]_D$ = —1 bis —3°, Löslichkeit in 70%ig. A.: 1,5, SZ.: 1—2, VZ.: 10—12, Gesamtalkohole: 84—88%, Citronnellol: 30—40%. Als vorläufige Grenzwerte nehmen Vff. für Rosenöl aus der Provence 30—35% Stearopten und 20—23% Citronnellol im Eleopten, für bulgarisches Öl 18—23% Stearopten und 30—40% Citronnellol an. Ähnliche Zahlen wie das Öl der Provence liefert auch das sächsische Rosenöl. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 934—37. 5/8. Cannes. Untersuchungslab. d. Firma JEANCARD fils.) DÜSTERBEHN.

Technische Chemie.

Emil Abel, *Technische Elektrochemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1903. (Z. f. angew. Ch. **17**. 977—82. 15/7. 1013—18. 22/7. 1051—58. 29/7. [Mai.] Wien.) WOY.

G. Tammann, *Glasbildung und Entglasung.* Die Teilung der Aggregatzustände in isotrop und anisotrop ist rationeller als die alte in gasf., flüssig, fest. Da die Stabilität einer Fl. — aus der Zahl der Kristallisationskerne abgeleitet — mit wachsender Unterkühlung anfangs ab-, später aber stark zunimmt, kann tief unter dem F. die Stabilität des amorphen Zustandes die des anisotropen übersteigen. Bei der Unters. der Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur interveniert die Schmelzwärme. Ist die Kristallisationsgeschwindigkeit >3 mm pro Sekunde, so pflegen die Geschwindigkeits-Temperaturkurven ein Maximum zu haben. Bei größeren Geschwindigkeiten, weiten Röhren und schlechter Wärmeleitung kann man ein plötzliches Ansteigen der Kristallisationsgeschwindigkeit zu einem konstanten Maximalwert beobachten. — Ist beim Entglasen die Kristallisationswärme groß, die spezifische Wärme der sich bildenden Kristalle klein und die Arbeitstemperatur hoch, so kann die Entglasung zu Glüherscheinungen führen (Beispiel Na_2SiO_3). Ob sich ein „Glas" vor der Lampe verarbeiten läßt, hängt von den absol. Größen und den Temperaturkoeffizienten der Viskosität, der Kristallisationsgeschwindigkeit u. des spontanen Kristallisationsvermögens ab. Die Kernzahl muß in dem Intervall, in dem die Viskosität eine geeignete Größe hat, gering sein, die Viskositätskurve darf nicht zu steil sein. Magnetische oder elektrische Felder oder Ra-Strahlung beeinflussen die Kernzahl wenig, wohl aber Zusätze. Pt erhöht die Kernzahl stets, kann also zu Impfzwecken benutzt werden. — Es scheint, daß man bei schneller Abkühlung die Mehrzahl der Stoffe als Gläser erhalten kann. Silikate, einige Vanadinate, Metaphosphate, Sulfide, Oxyde u. einige nichtmetallische Elemente kann man leicht amorph erhalten. Bei organischen Verbb. erhöht die Anwesenheit von OH-Gruppen die Unterkühlungsfähigkeit in steigendem Maße. Bei aromatischen Substanzen ist die Reihenfolge m-, o-, p-. Die Lösungsgeschwindigkeit und Reaktionsfähigkeit des „Glases" ist größer als die des Kristalles. Borsäureanhydrid und Metaphosphorsäure sind nur als Gläser bekannt. Man muß unterscheiden: 1. Stoffe, bei denen innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles das Zustandsfeld des Kristallzustandes direkt an das des Dampfes grenzt, 2. solche, bei denen sich das Feld des fl. oder amorphen Zustandes zwischen beide schiebt, 3. solche, die überhaupt nicht kristallisieren. Daß letztere so wenig bekannt sind, kann darauf mitberuhen, daß unsere Trennungsmethoden zum Teil auf Kristallisation beruhen. Beim Übergang einer leicht beweglichen Fl. in einen amorphen, festen Stoff treten keine diskontinuierlichen Änderungen der Eigenschaften ein, zum Unterschied von dem Übergang in den anisotropen Zustand. Die beiden Geraden, die die Abhängigkeit der Volumina eines leicht schmelzbaren Stoffs im isotropen und anisotropen Zustand darstellen, sind so gerichtet, als ob

sie sich beim absol. Nullpunkt schnitten. Bei hochschmelzenden Stoffen, z. B. Silikaten, ist das Volumen des Glases auch bei den tiefsten Temperaturen größer als das des Kristalles, oder aber die beiden Geraden schneiden sich oberhalb des absol. Nullpunktes [$Sr(BO_2)_2$]. Kontinuierliche Volumenänderungen beim Übergang eines Zustandes in den anderen auf einer kontinuierlich verlaufenden Isobare wie bei der Verdampfung sind also unmöglich. Für hochschmelzende Stoffe ist zwischen dem F. und dem absoluten Nullpunkt der Energieinhalt im amorphen Zustand größer als im Kristallzustand. Für die Hälfte der leicht schmelzbaren Stoffe scheint die Differenz der Energieinhalte beider Phasen im absol. Nullpunkt zu verschwinden. Für sie ist die Schmelzwärme angenähert = (Differenz der spez. Wärmen) × absol. Schmelztemperatur. Stoffe, bei denen die Differenz der Energieinhalte bei höheren Temperaturen verschwindet, kennt man nicht. In der Nähe des F. ist die spez. Wärme des Isotropen stets größer als die des Anisotropen. Bei hochschmelzenden Stoffen können in tiefen Temperaturen beide gleich, oder die spez. Wärme des Anisotropenein wenig größer werden. — In der Diskussion (VAN'T HOFF, TAMMANN) wird darauf hingewiesen, daſs die Salze, die sich am leichtesten aus der Lsg. ausscheiden (Na, K leicht, Mg, Ca schwerer, Cl leicht, SO_4 schwerer, Borate noch langsamer), auch bei schneller Abkühlung immer kristallisieren. (Z. f. Elektrochemie **10**. 532—38. Diskussion 546—47. 22/7. [13/5.*] Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

H. Goldschmidt, *Der Ruthenburgprozeſs.* Bei der Aufbereitung mancher Fe_3O_4 enthaltender Erze resultiert ein so feines Fe_3O_4-Pulver (Concentrates), daſs es nicht im Hochofen verarbeitet werden kann, es muſs brikettiert oder anders aufgearbeitet werden. RUTHENBURG läſst das Pulver zwischen zwei sich langsam drehenden Elektromagneten, die mit Retortenkohle umkleidet und von innen gekühlt sind, hindurchfallen. Das Fe_3O_4 bildet eine Brücke, durch die von Magnet zu Magnet ein sehr starker Strom hindurch geschickt wird, so daſs das Erz schmilzt und abtropft. RUTHENBURG verbraucht 250 Kilowattstunden pro Tonne Erz. Der P bleibt bei der Gangart, der S verbrennt, so daſs ein Ausgangsmaterial für reinstes Fe resultiert. RUTHENBURG läſst das Erz direkt in einen kleinen Schachtofen tropfen, indem es durch einen entgegenkommenden Gasstrom bei verhältnismäſsig niedriger Temperatur reduziert wird. (Z. f. Elektrochemie **10**. 529—32. 22/7. [13/5.*] Essen a. d. Ruhr.) W. A. ROTH-Berlin.

Léon Guillet, *Vanadinstahle.* Untersucht wurden wie früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 367; C. **1904**. I. 842) n. Stahle (d. h. perlitische Stahle, die auf 900° angelassen und dann langsam abgekühlt worden sind) von einem V-Gehalt bis 10% und C-Gehalt bis 1%. Dieselben besitzen bei gleichem C-Gehalt größere Festigkeit als gewöhnliche Stahle und sind sehr empfindlich gegen thermische und mechanische Behandlung. Stahle von hohem Vanadingehalt, deren C vollständig als Carbid vorliegt, sind ganz heterogen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 407 bis 409. [8/8.*].) MITTASCH.

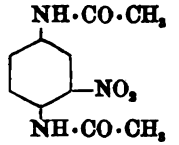
P. Truchot, *Die Verhüttung des Kupfers nach amerikanischem System im sog. „Water-jacket".* Vf. bespricht V. und Verhüttung amerikanischer, insbesondere mexikanischer Kupfererze und teilt mehrere Analysen von Erzen mit. Schwarzkupfer von Boléo enthielt 92,96% Cu, 1,003% S, 4,68% Fe, 0,084% Mn, 0,738% Co, 0,197% Ni, 0,223% Zn, 0,116% Pb, 0,009% As, 0,018% P, 0,0146% Ag, 0,000% Te und Se. (Revue générale de Chimie pure et appl. **7**. 305—15. 24/7. Boléo-Mexiko, Minenlab.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

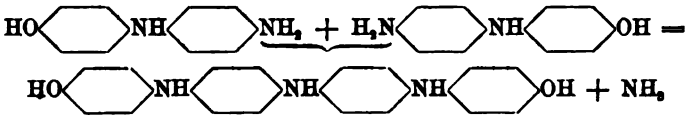
Kl. 22a. Nr. 152717 vom 27/6. 1903. [2/8. 1904].

Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelben Schwefelfarbstoffs.* Das bereits nach Patent 146916 (vgl. C. 1904. I. 235) und nach Patent 154108 (vgl. später) zur Darst. von gelben Schwefelfarbstoffen benutzte Nitrodiacetyl-p-phenylendiamin nebenstehender Konstitution läßt sich alkal. reduzieren, und dieses vermutlich nicht einheitliche Reduktionsprod. (Gemische von Azoxy-, Azo- und Aminoverbb.) kann nun in einen sehr lebhaften gelben Schwefelfarbstoff übergeführt werden, wenn man es mit Schwefel unter Zusatz hochsiedender aromatischer Basen verschmilzt.



Kl. 22a. Nr. 153130 vom 7/4. 1903. [14/7. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs.* p-p_1-Diaminodiphenylamin ist zur direkten Darst. blauer Schwefelfarbstoffe nicht geeignet und läßt sich auch durch Alkylierung oder Arylierung der beiden Aminogruppen nicht zu diesem Zweck verwendbar machen. Dagegen erhält man ein vorzügliches Ausgangsmaterial für einen blauen Schwefelfarbstoff, wenn man, statt das Diaminodiphenylamin zu phenylieren, zwei Oxyphenylgruppen einführt und so das *p-p_1-Dioxyphenyl-p-p_1-diaminodiphenylamin* herstellt. Zur Gewinnnung dieses Ausgangsmaterials für die Schwefelschmelze wird p-p_1-Diaminodiphenylamin und Phenol im Molekularverhältnis 1 : 2 zu einem Indophenol (nebenstehende Formel) oxydiert und dieses dann reduziert. Bei der Behandlung des Reduktionsprod. mit Natriumpolysulfid in wss. oder alkoh. Lsg. wird ein blauer Schwefelfarbstoff erhalten, der sich durch grünliche, indigoartige Nuance auszeichnet. Die Entstehung dieses blauen Farbstoffs war durchaus überraschend, da nicht anzunehmen war, daß das zu der Schmelze verwendete Ausgangsmaterial, das man sich auch durch Zusammentreten zweier Moleküle p-p_1-Aminooxydiphenylamin entstanden denken kann:



und das also vier Phenylgruppen enthält, in der Schwefelschmelze einen blauen Farbstoff liefern würde. Das Di-p-oxyphenyl-p-p_1-diaminodiphenylamin besteht aus farblosen Blättchen, F. 208°, welche leicht in A., schwer in Bzl. l. sind. In wss. Alkalien tritt Lsg. bei sofortiger Oxydation unter Blaufärbung ein.

Kl. 22a. Nr. 153361 vom 12/4. 1902. [2/8. 1904].

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung blauer substantiver Farbstoffe.* Nach dem franz. Pat. 308557 vom 27/2. 1901 u. den Zusätzen vom 1/7. u. 13/12. 1901 werden blaue substantive Farbstoffe durch Einw. von Schwefel und Schwefelalkali, bezw. Alkalipolysulfid auf die aus aroma-

tischen Alkyl-p-diaminthiosulfosäuren und Phenol erhältlichen Indophenolthiosulfosäuren, bezw. zweckmäfsiger auf die daraus entstehenden Thiazine erhalten; zu ähnlichen Farbstoffen gelangt man nun, wenn man die genannten Ausgangsprodd. in Ggw. von Phenolen mit Schwefel und Schwefelalkali behandelt. Das neue Verf. bietet gegenüber dem oben genannten u. a. den Vorteil, dafs man die Schwefelung auch bei verhältnismäfsig hoher Temperatur (z. B. 140—150°) vornehmen kann, ohne dafs die B. trüber Farbstoffe oder schmutzig grüner Nebenprodd. zu befürchten ist. Aufserdem ist die Rk. in sehr kurzer Zeit beendet. Auch lassen sich die neuen Farbstoffe aus ihren Lgg. in Schwefelalkalien nicht wie die ohne Zusatz von Phenol erhaltenen durch Einblasen von Luft ausfällen, sondern müssen zur Abscheidung ebenfalls ausgesalzen werden. Infolge dieser Eigenschaft setzen die schwefelalkalischen Färbebäder bei Einw. der Luft weniger leicht Häute von Farbstoff ab, u. es werden daher auch ohne besondere Vorsichtsmafsregeln gleichmäfsige Färbungen erzielt.

Kl. 22d. Nr. 153518 vom 12/8. 1903. [14/7. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 144762 vom 20/2. 1902; vgl. C. **1903**. II. 814.)

Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs.* Zu anderen Farbstoffen als denen des Hauptpat. gelangt man, wenn man an Stelle von *m-Toluylendithioharnstoff* ein Gemisch desselben mit *Benzidin* anwendet. Durch den Zusatz des letzteren wird nämlich eine beträchtliche Verschiebung der Nuance nach grün hin bewirkt, so dafs die aus dem genannten Gemisch erzeugten Prodd. Baumwolle in rein gelben, d. h. schwefelgelben Tönen anfärben.

Kl. 23a. Nr. 153330 vom 18/6. 1903. [12/7. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 126672 vom 3/4. 1901.)

Verwertung städtischer Abfälle, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Apparat zur Gewinnung von Fett aus Abwässern.* Der zur Abscheidung des Fettes aus Abwässern dienende App. des Hauptpat., durch welchen das zu behandelnde Abwasser kontinuierlich durchfliefst, wird dahin verbessert, dafs der Zulauf des W. in den Fettfänger allseits gleichmäfsig verteilt wird, um Störungen in der Abscheidung u. Herüberreifsen von Fett in den Überlauf zu verhindern, was bisher durch stofsweises Einfliefsen des Abwassers in den Fettfänger des Hauptpat. u. dadurch bewirkte hydraulische Stöfse verursacht wurde.

Kl. 23a. Nr. 153331 vom 18/6. 1903. [13/7. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 153330 vom 18/6. 1903; vgl. vorstehend.)

Verwertung städtischer Abfälle, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Apparat zur Gewinnung von Fett aus Abwässern.* Der App. wird noch weiter in der Richtung wie nach dem vorstehenden Zusatzpatent verbessert.

Kl. 23b. Nr. 153585 vom 16/8. 1903. [21/7. 1904].

Rütgerswerke-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Behandlung von rohen Teer- und Mineralölen, behufs Gewinnung eines geruchschwachen, viskosen Öles und eines schwefelfreien, leichten Öles.* Das mit wss. Bleisalz-(*Bleiacetat*-)Lsg. versetzte Teeröl wird erhitzt und in die h. Mischung auf etwa 180° überhitzter Wasserdampf eingeleitet, bis mindestens etwa 20% des Öles übergegangen sind. Es hinterbleibt dann in der Retorte ein schön gefärbtes, ganz geruchschwaches, für Konservierungs-, Desinfektions- u. Imprägnierzwecke besonders geeignetes Öl, während die Vorlage ein helles, schwefelfreies, als Brenn- und Motoröl geeignetes Destillat enthält.

Kl. 26a. Nr. 153149 vom 26/2. 1903. [21/7. 1904].

Georg Steinicke, Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas in mit Nebenräumen ausgestatteten Retorten.* In die Nebenräume, welche in der Gestalt von in die Retorte eingelegten Röhren, kreis- oder flachovalen Querschnitts, im Inneren der Retorte angeordnet sind, wird ein Zusatzgas, z. B. Wassergas derartig eingeblasen, daſs dadurch das Leuchtgas schnell aus der Retorte durch die Nebenräume hindurch in die Gasableitung abgesaugt, bezw. abgeführt wird. Hierdurch wird das Leuchtgas der zersetzenden Einw. der glühenden Retortenwandung schnell entzogen und eine innige Mischung der beiden Gasarten erzielt; gleichzeitig erhält man auch einen dünnflüssigen Teer.

Kl. 26a. Nr. 153166 vom 31/12. 1901. [21/7. 1904].

Bruno Duttenhofer, Karlsruhe, *Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas.* Um die B. von sogenanntem *„disponiblen Wasserstoff"*, welcher die Erzeugung von KW-stoffen bei der Dest. von Kohlen günstig beeinfluſst, gemäſs den Gleichungen: $C + H_2O = CO + H_2$ u. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ möglichst zu steigern, wird der zu vergasenden Kohle *Wasserdampf* von Anbeginn der Dest. zugeführt. Gleichzeitig wird die B. von Teer und Graphit verhindert.

Kl. 26c. Nr. 153263 vom 25/5. 1901. [9/7. 1904].

Paul R. van der Made, Brenkelen (Holl.), *Verfahren zum Carburieren von Luft durch Kohlenwasserstoff.* Die Carburierung geschieht in der bekannten Weise, daſs die Luft durch den fl. KW-stoff hindurchgepreſst wird. Dabei wird nun eine genau abgemessene, vorher berechnete Menge des KW-stoffs durch W. aus einem Behälter verdrängt und so der Mischkammer zugeführt.

Kl. 39b. Nr. 153228 vom 16/3. 1902. [7/7. 1904].

Paul Horn, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse.* Zur Herst. einer hornartigen M., welche für sich allein oder in Verb. mit zweckdienlichen Füllstoffen, auch unter Zusatz von Härtemitteln verwendet werden kann, wird dadurch erhalten, daſs man *Kasein* mit Alkalilauge u. einer dem angewandten Alkali mindestens gleichen Menge *Schwefel* in Lsg. bringt, die Lsg. stark eindampft und den Rückstand trocknet.

Kl. 40a. Nr. 153304 vom 23/2. 1902. [11/7. 1904].

Giovanni Rambaldini, Miniera di Boccheggiana (Ital.), *Verfahren zum Rösten gemischter Schwefelerze, insbesondere von kupferarmem Schwefelkies.* Das Rösten gemischter Schwefelerze, insbesondere von kupferarmem Schwefelkies, bei welchem nur das Sulfat des zu lösenden Metalles gebildet, hingegen das der Begleitmetalle zersetzt wird, geschieht unter Verwendung geschlossener Kammern und von Erz ungleicher Korngröſse. Um hierbei die Heizgase das Röstgut möglichst gleichmäſsig durchstreichen zu lassen und infolge dessen an schwefliger Säure möglichst reiche Gase zu erzeugen, werden inmitten der grobkörnigen M. senkrechte Säulen aus pulverförmiger Masse und gegebenenfalls noch Luftkanäle angeordnet. Zur Regelung der Luftzufuhr ist auſserdem unter dem Röstgut eine in der Höhe veränderliche Wasserschicht vorgesehen, welche durch Dampfbildung gleichzeitig eine oxydierende Wirkung auf die Sulfide ausübt.

Kl. 40a. Nr. 153820 vom 4/2. 1902. [25/7. 1904].

George Westinghouse, Pittsburg (V. St. A.), *Verfahren zur Gewinnung von Rohkupfer aus schwefelhaltigen Kupfererzen und Steinen, welche wenig oder gar keine Kieselsäure enthalten.* Um bei dem oxydierenden Schmelzen, ohne vorgängige

Röstung, eine möglichst vollständige Abscheidung des Eisens zu erzielen, werden diese Verunreinigungen nicht eigentlich, wie bisher, verschlackt, sondern durch Einblasen von Wind unter möglichster Vermeidung der Ggw. von Kieselsäure, aber in Ggw. basischer Körper derart oxydiert, daſs ein Teil des mit Eisen verbundenen Schwefels, beispielsweise 5 v. H., zurückbleibt, wobei eine leichtflüssige Verb. von Eisenoxyd mit Schwefeleisen entsteht, welche die Verunreinigungen aufnimmt.

Kl. 40c. Nr. 153619 vom 5/4. 1903. [25/7. 1904].

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Vanadin und dessen Legierungen.* Zur Darst. von *Vanadin* auf elektrischem Wege werden aus einem innigen Gemisch von *Vanidinoxyd* und Kohle bestehende Anoden in Ggw. von geschmolzenem Fluorcalcium, dem zwecks Einleitung und Fortgang der Elektrolyse zeitweilig kleine Mengen eines leicht zersetzbaren Metallfluorids zugesetzt werden, benutzt. Um dabei eine bestimmte *Vanadinlegierung* zu erhalten, wählt man für das zuzusetzende Metallfluorid eine Fluorverb. desjenigen Metalles, welches mit dem Vanadin legiert werden soll.

Kl. 40c. Nr. 153731 vom 25/6. 1902. [28/7. 1904].

Otto Ruff u. **Wilhelm Plato**, Berlin, *Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Calcium aus Calciumchlorid.* Um aus geschmolzenem Calciumchlorid elektrolytisch reines *Calcium* abzuscheiden, ist es erforderlich, das Calciumchlorid im Gemisch mit anderen Calciumsalzen, z. B. *Calciumfluorid* zu verwenden.

Kl. 45l. Nr. 153594 vom 14/8. 1902. [16/7. 1904].

Max König, Alefeld a. d. Leine, *Verfahren zur Desinfektion von Saatgetreide mittels Formaldehyd.* Die Desinfektion geschieht in der Weise, daſs das mit einer *Formalin*lsg. behandelte Getreide in so hoch erhitztem Zustande, daſs dadurch die Keimfähigkeit des Getreides noch nicht leidet, stark belüftet wird, um so das Desinfektionsmittel bis auf unschädliche Spuren zu entfernen.

Kl. 48d. Nr. 153308 vom 1/7. 1903. [6/7. 1904].

Walter Elkan, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer roten Patina (sogen. Blutbronze) auf Gegenständen aus Kupfer und Kupferlegierungen.* Zur Erzeugung von *Blutbronze* wird der zu patinierende, aus Kupfer oder Kupferlegierungen bestehende Gegenstand so lange erhitzt, bis er sich nach Verschwinden der zunächst auftretenden sogen. Anlauffarben mit einer Schicht von schwarzem Kupferoxyd bedeckt, welche mittels einer Polierscheibe oder dgl. so weit entfernt wird, bis die Oberfläche eine rote Färbung annimmt; dabei kann der Gegenstand während des Erhitzens an beliebigen Stellen mit Borax oder ähnlichen Chemikalien bestreut werden, um an diesen Stellen die Oxydation des Metalls zu verhindern, worauf der Gegenstand nach erfolgtem Polieren mit beliebigen Chemikalien, z. B. Kupfervitriollsgg., weiter behandelt wird, wodurch die nicht oxydierten metallischen Stellen der Oberfläche eine beliebige Färbung erhalten, dergestalt, daſs der Gegenstand ein marmoriertes Aussehen erhält.

Kl. 49l. Nr. 152870 vom 13/3. 1903. [25/7. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 152848 vom 20/1. 1903; vgl. Seite 626.)

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen.* Um bei dem Verf. des Hauptpatents das teilweise Verdampfen des im Lichtbogen geschmolzenen Tantalmetalls zu verhindern, wird in der Nähe des Lichtbogens eine groſse Metallmasse angeordnet, welche kühlend auf den Lichtbogen einwirken soll,

und dessen Temperatur man nicht wesentlich höher als die Schmelztemperatur des Tantalmetalls steigen läfst. Am einfachsten geschieht diese Anordnung in der Weise, dafs die den Lichtbogen beeinflussende Metallmasse selbst als zweite Elektrode benutzt wird.

Kl. 49i. Nr. 153826 vom 29/3. 1903. [26/7. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 152848 vom 20/1. 1903; vgl. vorstehend.)

Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen.* Das Schmelzen des Metalls gemäfs dem Verf. des Hauptpatents und des vorst. Zusatzpatents erfolgt nun in einem *Gleichstromlichtbogen*, für welchen der zu schmelzende Körper als positive Elektrode dient, infolgedessen der Schmelzprozefs einen wesentlich geringeren Energieaufwand erfordern soll.

Bibliographie.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin. Herausgegeben von **H. Thoms**. Band I: Arbeiten des Jahres 1903. Berlin 1904. gr. 8. VIII und 229 SS. Mark 4.

Berget, A., Le Radium et les nouvelles Radiations. Que faut-il en penser? Que faut-il en attendre? Paris 1904. 12. 64 pg. av. 2 portraits. Mark 1.

Borchers, W., Die Beziehungen zwischen Äquivalentvolumen und Atomgewicht. Beitrag zur Festigung u. Vervollständigung des periodischen Systems der Elemente. Halle 1904. gr. 8. 17 SS. mit 5 Figuren. Mark 0,80.

Catalogue, International, of Scientific Literature. Published by the Royal Society. First Annual Issue: 1901. **D. Chemistry**. Part 2. London 1903. 8. 684 pg. Mark 20.

Part 1. 1902. 468 pg. Mark 22.

Cohnheim, O., Chemie der Eiweifskörper. 2., vollständig neu bearbeitete Auflage. Braunschweig 1904. gr. 8. XII und 315 SS. Mark 8,50.

Défournel, H., Sur la Saccharine et quelques-uns de ses dérivés. Lyon 1903. gr. in-8. 65 pg. av. figures. Mark 2,80.

Durupt, J., Relations entre la contamination de l'Eau, l'absorption d'Oxygène et l'influence de la température sur l'Azote organique. Lyon 1903. gr. in-8. 58 pg. Mark 2,40.

Frühling, R., Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Bodenuntersuchung, zum Gebrauch im Laboratorium zusammengestellt. 2., vermehrte Auflage. Braunschweig 1904. gr. 8. VIII und 89 SS. mit 31 Abbildungen. Mark 3.

La Glace et les Industries du Froid. Rédacteur: A. Perret. Paris. 4. av. illustrations. — Année I; 1904. Mark 14.

Graetz, L., Die Elektrizität und ihre Anwendungen. 11., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Stuttgart 1904. gr. 8. XVI und 652 SS. mit zahlreichen Abbildungen. Mark 7.

Hamburger, H. J., Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften. Zugleich Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden. (3 Bände.) Band III: Zirkulierendes Blut; Lymphbildung; Harn u. a. Sekrete; elektro-

chemische Aciditätsbestimmungen etc. Wiesbaden 1904. gr. 8. X u. 516 SS. mit 2 Tafeln und 28 Abbildungen. Mark 16.

Band I. 1902. 602 SS. mit 20 Abbildungen. Mark 16.

Handbuch der Physik. Unter Mitwirkung von R. Abegg, P. Drude, K. Exner, H. Kayser u. a. 2. Auflage, herausgegeben von **A. Winkelmann.** (6 Bände.) Band VI. 1. Hälfte: Optik I, bearbeitet von **S. Czapski, M. v. Rohr** und **O. Eppenstein.** Leipzig 1904. gr. 8. VIII u. 432 SS. mit 170 Abbildungen. Mark 14.

Bisher erschien: Band IV. 1. Hälfte (Elektrizität und Magnetismus I). 1903. 390 SS. mit 142 Abbildungen. Mark 12.

Herzfeld, A., Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete der Zuckerfabrikation, ausgeführt mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in d. J. 1887—1903. Festschrift zur Eröffnung des Instituts für Zuckerindustrie, herausgegeben vom Verein der Deutschen Zuckerindustrie. Berlin 1904. gr. 8. XIV u. 673 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 10.

Hittorf, W., Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse. (1853 bis 1859.) Herausgegeben von **W. Ostwald.** 2. Auflage. Teil II. Leipzig 1904. 8. 141 SS. mit 1 Tafel. Leinenband. Mark 1,50.

Die jetzt vollständige Abhandlung, 2 Teile, 1903—1904. Leinenband. Mark 3.

Hofmann, K., Die radioaktiven Stoffe nach dem gegenwärtigen Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. 2., vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig 1904. gr. 8. 76 SS. Mark 2.

Holzner, G., Tabellen zur Berechnung der Ausbeute aus dem Malze und zur saccharometrischen Bieranalyse. 4., verbesserte und vermehrte Auflage. München 1904. 8. 238 SS. Gebunden. Mark 7,50.

Jacquemin, G., et **Alliot, H.,** La Vinification moderne ou l'art de faire et conserver le Vin. 2 volumes. Paris 1904. 8. 1819 pg. av. planches et figures. toile. Mark 13,50.

Jahresbericht über die Fortschritte der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1903. Jahrgang 49 (Neue Folge. Jahrg. 34). Bearbeitet von **F. Fischer.** Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1904. gr. 8. XXXIII und 635 SS. mit 72 Abbildungen. Mark 14.

Der jetzt vollständige Jahresbericht, 2 Abteilungen, mit 252 Abbildungen. Mark 28.

Jüptner, H. v., Grundzüge der Siderologie. (3 Teile.) Teil III. Abteilung 1: Wechselwirkungen zwischen Eisen u. verschiedenen Agenzien. Leipzig 1904. gr. 8. SS. 1—152 mit 19 Tafeln und 9 Abbildungen. Mark 6,50.

Teil I und II. 1900—1902. 322 und 416 SS. mit 33 Tafeln und 26 Abbildungen. Mark 31.

Wahl, R., and **Henius, M.,** American Handy Book of the Brewing, Malting and Auxiliary Frades. 2. edition. Chicago 1904. 8. 1266 pg. cloth. Mark 50.

Wallstabe, F., Untersuchungen über die Emanation des Radiums. Halle 1903. 8. 46 SS. mit 4 Tafeln. Mark 2.

Wolfrum, A., Die Methodik der industriellen Arbeit als Teilgebiet der Industriekunde, bezw. der technischen Chemie. Stuttgart 1904. gr. 8. VII u. 310 SS. Mark 8.

Schluß der Redaktion: den 22. August 1904.

felerze, insbesondere v. kupferarmem Schwefelkies 801*.
Westinghouse (G.), Gewinnung von Rohkupfer aus schwefelhaltigen Kupfererzen und Steinen, welche wenig oder gar keine Kieselsäure enthalten 801*.
Gin (G.), Elektrolytische Darst. von Vanadin und dessen Legierungen 802*.
Ruff (O.) und Plato (W.), Elektrolytische Gewinnung von Ca aus $CaCl_2$ 802*.
König (M.), Desinfektion von Saatgetreide mittels Formaldehyd 802*.
Elkan (W.), Darst. einer roten Patina (sogen. Blutbronze) auf Gegenständen aus Kupfer und Kupferlegierungen 802*.
Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Darst. homogener Körper aus Tantalmetall 802*. 803*.

Bibliographie 803.

Namenregister.

Abel, E. 797.
Aktienges. für Anilin-Fabrikation 799.
Archetti, A. 796.
Ariès, E. 753.
Badische Anilin- und Soda-Fabrik 799. 800.
Baeyer, A. 774.
Bakhuis-Roozeboom 759.
Baud, E. 764.
Beilby, G. T. 758.
Bergdolt, A. 792.
Bergh, G. F. 782.
Brandel, I. W. 774.
Cain, J. C. 756. 757.
Charabot, E. 784.
Clover, A. M. 764.
Dean, A. L. 767.
Duttenhofer, B. 801.
Dziewonski, Ch. 778.
Effront, J. 767.
Elkan, W. 802.
Erdmann, E. 772.
Exner, F. F. 761. 762.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 799.
Finckh, K. 768.
Fraps, G. S. 786.
Gin, G. 802.
Goldschmidt, H. 798.
Guillet, L. 798.
Hall, A. 780.
Hall, A. D. 785. 791.
Harrison, E. Ph. 761.
Hartwich, C. 783.
Hatcher, R. A. 785.
Herlitzka, A. 784.
Heyn, E. 759.
Horn, P. 801.
Houghton, A. C. 764.
Jaeger, W. 754.
Jeancard, P. 796.
Jordis, E. 753.
Kassner, G. 761.
Knight, S. S. 793.
König, M. 802.
Köster, J. 794.
Kopitzsch, H. 780.
Kotschenowski, D. 787.
Kremers, E. 774.
Laloue, G. 784.
Lemoult, P. 763.
Löb, W. 762.
Lutz, O. 773.
Mache, H. 755.
Markowski, H. 756.
Mendel, L. B. 784.
Meyer, D. 787. 788. 789.
Pellet, H. 791.
Piloty, O. 768.
Plato, W. 802.
Rambaldini, G. 801.
Rathenau 759.
Ringleben, O. 789.
Rütgerswerke-Aktien-Ges. 800.
Ruff, O. 802.
Rupp, E. 792.
Satie, C. 796.
Schmidt, E. 781.
Schmidt, G. C. 758.
Schmidt, R. 758.
Schneidewind, W. 787. 788. 789.
Scholtz, M. 791.
Schulze, B. 790.
Sebelien, J. 787.
Segin, A. 795.
Siemens & Halske, Aktienges. 802. 803.
Smith, E. F. 761. 762.
Stahl-Schröder, M. 785.
Steinicke, G. 801.
Strohmer, F. 791.
Strutt, R. J. 755.
Tammann, G. 797.
Thacher, H. Cl. 784.
Thibault, P. 773.
Traube, J. 753.
Truchot, P. 798.
Van der Made, P. R. 801.
Verwert. städt. Abfälle, G. m. b. H. 800.
Villiger, V. 774.
Vitali, D. 794.
Waetsmann, E. 755.
Watts, W. M. 761.
Wechsler, M. 778.
Westinghouse, G. 801.
Winckel, M. 783.
Wolff, L. 779. 780.

Patent-Anmeldungen.

Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: **29. August 1904.**

12b. C. 12288. **Biere**, Verfahren zur Herstellung von englischen —, wie z. B. Ale, Stout und Porter, unter Anwendung von Kulturen einer neuen Gruppe von Sprosspilzen (Brettanomyces). Niels Hjelte Claussen, Kopenhagen. 17/11. 1903.
12m. F. 17410. **Färben**, Verfahren zum — von Stroh. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 20/3. 1903.
21e. S. 18706. **Eisenbleche**, Apparat zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von —. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin. 6/11. 1903.
22d. C. 12771. **Schwefelfarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung grüner —. Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel. 24/5. 1904.
22f. F. 18165. **Farblacke**, Verfahren zur Darstellung von lichtechten — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 6/11. 1903.
42l. St. 8467. **Wärmeisolierendes Gefäss**, nach Art der Weinhold-Dewarschen Gefässe aus Metall hergestellt. Dr. Alfred Stock, Berlin. 12/10. 1903.

Klasse:

78b. G. 17840. **Zündmasse**, Verfahren zur Darstellung einer phosphorfreien — für Streichhölzer. Dr. Robert Gans, Pankow b. Berlin. 18/1. 1903.
80b. B. 36643. **Quarzglas**, Verfahren zur Herstellung von — aus Quarzsand, Kieselerde o. dgl. Jacob Bredel, Höchst a. M. 11/8. 1904.

1. September 1904.

8k. M. 21761. **Färben**, Verfahren zum — tierischer oder pflanzlicher Fasern. Dr. Heinrich Mann, München. 23/9. 1901.
22a. O. 4453. **Monoazofarbstoffe**, Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden —. K. Oehler, Offenbach a. M. 12/2. 1904.
23f. D. 13704. **Seife**, Vorrichtung zum Erstarrenlassen von flüssiger — in Formen. Felix Daum, Mainz. 9/6. 1903.
82a. F. 18288. **Entwässerung**, Verfahren zur — von mineralischen, pflanzlichen oder tierischen Stoffen; Zus. z. Pat. 124509. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 9/12. 1903.

Chemische Laboratorien

aller wissenschaftlichen und Industriezweige
richtet ein und ergänzt

A. Eberhard vorm. R. Nippe

Berlin NW. 40.

Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

F. W. Reidenbach

Frankfurt a. M.

Chemische Agenturen.

Vertreter erster Firmen. — Lagerunterhaltung.

Gelegenheitskauf.

Eine ganz neue ungebrauchte

Freck-Tabletten-Maschine No. 1

habe zu verkaufen. Preis neu M. 65.—, für M. 48.— franko durch Nachnahme. Gefl. Offerten unter **J. W. 5524** befördert **Rudolf Mosse, Berlin SW.**

Tätiger Teilhaber

mit 30—40 Mille Einl. für ein altes eingef. **Drogen-Engros-Haus** in grösserer Stadt Norddeutschlands **gesucht.** Gefl. Offerten sub **P. R. 1056** an **Rudolf Mosse, Braunschweig.**

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikation,

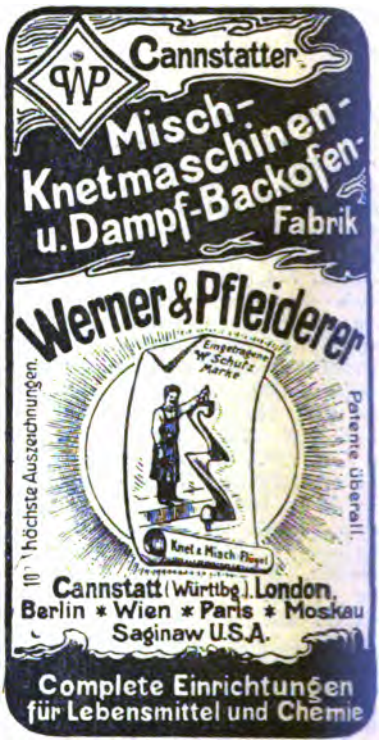
welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.
Preis 8 M.

Die Resultate dieser Arbeiten, wie sie in der Vereins-Zeitschrift veröffentlicht wurden, sind hier in systematischer Folge unter Mitwirkung des Herrn Dr. Zscheye zusammengestellt, als Festschrift zur Eröffnungsfeier des neuen Instituts für Zucker-Industrie zu Berlin.

Berlin NW. 6. **R. Friedländer & Sohn.**



R. Friedländer & Sohn in Berlin.

Soeben erschien und wurde uns zur Verteilung übergeben:

Le Collage et la Nature du Papier

et

Hygromètre de forme nouvelle

par

le Dr. Casimir Wurster.

79 pg. gr. in 8. — Prix 2 Mark.

Von hoher Wichtigkeit für jeden bei der Papierfabrikation Interessierten.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW. 6, Karlstr. 11.

Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.

Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.

Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Hierzu eine Beilage der Verlagsbuchhandlung von **Ferdinand Enke** in **Stuttgart** betreffend **neue Verlagswerke.**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin

Nr. 11. 1904. Bd. II.
S. 805—868.

Chemisches Central-Blatt.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. A. Hesse

in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Gibbs (H. D.), Bunsenbrenner. Verbrennungsapp. ohne städtisches Gas 805.

Silberberg (M.), App. für Gasentwicklung durch Bakterien 805.

Phillips (C. E. S.), Neue automatische Gaspumpe 806.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ostwald (W.), Grundlagen der Stöchiometrie 806.

Goebel (J. B.), Genauere Zustandsgleichung der Gase 806.

Centnerszwer (M.), Anwendung der Methode von Cailletet und Mathias zur Best. des kritischen Volumens 807.

Schürr (J.), Geschwindigkeit der Auflösung von Salzen in ihren wss. Lsgg. 807.

Medway (H. E.), Elektrolyse mit rotierender Kathode 809.

Elbs (K.), Stereochemische Hinderung bei elektrochemischen Reduktionen 809.

Bose (E.), Verhalten unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure 809.

Reychler (A.), Theorie der beweglichen Ionen 810.

Wood (A.), Ionisation in geschlossenen Gefäßen 810.

Bose (E.), Chemie der Kathodenstrahlen 810.

Bumstead (H. A.), Atmosphärische Radioaktivität 811.

Trautz (M.), Luminiszenzerscheinungen 811.

Varley (W. M.), Absorption ultravioletten Lichtes in verschiedenen Gasen 812.

Lemoult (P.), Verbrennungswärme der organischen Verbb. und deren Konstitution. Berechnung der Verbrennungswärme 812.

Anorganische Chemie.

Lester (O. C.). Absorptionsbanden des Sauerstoffs im Sonnenspektrum 812.

Auerbach (F.), Zustand des Schwefelwasserstoffs in Mineralquellen 813.

Hendrixson (W. S.), Einw. von Chlorsäure auf Metalle 813.

Brode (J.), Oxydation des Jodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Rkk. 815.

Angeli (A.) und Angelico (F.), Neue Rkk. des Nitroxyls (Dioxyammoniaks) 815.

Le Bel (J. A.), Konst. des Ammoniums 815.

Perman (E. P.) und Atkinson (G. A. S.), Zers. von Ammoniak durch Hitze 816.

Fireman (P.), Einw. von Ammoniumchlorid auf Metallchloride 816.
Dewar (J.), Absorption von Gasen in Holzkohle 817. — Abscheidung der flüchtigsten Gase aus der Luft ohne Verflüssigung 817.
Spiegel (L.), Anormal zusammengesetzter Borax (Natriumtriborat) 817.
Hollis (W. A.), Passivität von Metallen in Beziehung zu Zeit und Temperatur 818.
Kettembeil (W.) u. Carrier jun. (C. F.), Alkalichloridelektrolyse unter Benutzung von Eisenblechen, die mit Quecksilber berieselt werden 818.
Le Blanc (M.) und Carrier jun. (C. F.), Darst. von metallischem Na durch Elektrolyse 819.
McClenahan (F. M.), Konstitution des wasserhaltigen Thalliumchlorids 819.
Parsons (Ch. L.), Revision des Atomgewichts des Berylliums 819.
Friderich (L.), Mallet (E.) u. Guye (Ph. A.), Gleichzeitige Darst. von Alkalichloraten und Zinkchlorid 821.
Trowbridge (J.) u. Rollins (W.), Radium und die Elektronentheorie 822.
Boltwood (B. B.), Verhältnis des Radiums zum Uran in gewissen Mineralien 822.
Pélabon (H.), Gemische gewisser Sulfide und Selenide mit den entsprechenden Metallen 822.

Organische Chemie.

Lang (W. R.) und Carson (C. M.), Verbb. des Chromchlorids mit substituierten Ammoniaken 823.
Moritz (B.), Antimondoppellaktate 823.
Vanzetti (L.), Elektrolyse von dicarboxylierten organischen SS.: Glutarsäure 823.
Condelli (S.), Spaltung der racemischen Weinsäure durch Aspergillus niger 824.
Bruni (G.) und Fornara (C.), Kupfer- und Nickelsalze einiger Aminosäuren 824.
Piutti (A.), Dichte des Asparagins 825.
Armstrong (E. F.) u. Arup (P. S.), Stereoisomere Glucosen und die Hydrolyse von Glucosidacetaten 825.
Ford (J. S.), Hydrolyse von Stärke durch Diastase 825.
Grüters (F.), Letzte Abbauprodd. der Stärke bei der Hydrolyse mit Oxalsäure, unter besonderer Berücksichtigung der Dierssenschen (Lintnerschen) „Isomaltose" 825.
Piloty (O.) und Finckh (C.), Harnsäuregruppe. Uramil 826.
Möhlau (R.), Konstitution der Purpursäure und des Murexids 829.
Ogloblin (W. N.), Darst. von Benzol und seiner Homologen aus Naphta 830.
Lander (G. D.), Iminoäther und verwandte Verbb., die den substituierten Oxamsäureestern entsprechen 830.
Borsche (W.), Konstitution der sog. Chinonmonosemicarbazone 831.
Bredig (G.) u. Stern (E.), Cyanionenkatalyse bei der Benzoinbildung 835.
Oddo (B.), Verb. von gemischten magnesiumorganischen Verbb. mit Pyridin- u. Chinolinbasen 836.
Graf (L.), Kaffeealkaloid Coffearin 837.
Paul (L.), Gegenseitige Beziehungen der Safranine, Mauveine, Induline etc. 837.
Patein (G.), In Essigsäure lösliche Albumosen und die Albumosurie nach Bence-Jones 837.

Physiologische Chemie.

de Jong (A. W. K.) und Tromp de Haas (W. R.), Samen von Palaquium oblongifolium 837.
Lemelaad (P.), Harz von „Mangifera indica L." 838.
Bourquelot (E.) und Marchadier (L.), Durch ein indirekt oxydierendes Enzym (Anaeroxydase) auf Vanillin und Morphin hervorgerufene Rk. 838.
Todaro (F.), Einfluß der Temperatur auf die Keimung einiger Samen 838.
Oefele, Einheitliche Zus. normalen Kotes 838.
Mosso (A.) u. Galeotti (G.), Physiologische Wirkung des A. in großen Höhen 838.
Barratt (J. O. W.), Tödliche Konzentration von Säuren und Basen gegenüber Paramoecium aurelia 838.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Imbert (H.), Cellier und Ros, Neue Verfälschung von Milch 839.
Roche (R.), Fälschung von Milch durch Zusatz fremder Fette 839.
Lührig (H.), Zus. des Enteneies mit Rücksicht auf seine Verwendung bei der Herstellung von Eierteigwaren 839.
Will (H.) u. Braun (R.), Sarcinakrankheit des Bieres und ihre Erreger 839.
Mohr (O.), Kohlensäurebindung, Viskosität und Schaumhaltigkeit 840.
Matthes (H.), Zeolith, ein neues Fleischkonservierungssalz 840.
Jenkins (E. H.), 7. Jahresbericht der Landwirtschaftlichen Versuchsstation des Staates Connecticut 840.

Mineralogische und geologische Chemie.

Osmond (F.) und Cartaud (G.), Kristallitische Formen in Kristallen 841.
Doby (G.) und Melczer (G.), Achsenverhältnis und die chemische Zus. einiger Titaneisen 841.
Lemoine (G.) u. Lemoine (P.), Chemische u. geologische Unters. verschiedener Quellen des nördlichen Madagaskar 842.
Ingerman (D.), Sumpfeisenerz 842.
Pelloux (A.), Atacamit, Valentinit, Leadhillit, Caledonit, Linarit etc. 842.
Lovisato (D.), Vanadinit, Descloizit, Mimetit und Stolzit 843.
Tschernik (G.), Zus. eines skandinavischen Pyrochlors und der ihn begleitenden Mineralien 843.
Hundeshagen (L.), V. von Platin in Wollastonit 843.

Hermann (P.), Anglesit von Monteponi 843.
Zimányi (K.), Grüner Apatit von Malmberget in Schweden 843.
Loczka (J.), Chemische Analyse des Lorandits und des Claudetits 844.

Analytische Chemie.

Wendriner (M.), R. Jellerscher App. zur Best. geringer Mengen von Kohlensäure und Grubengas in den ausziehenden Grubenwetterströmen 844.
Schneider (Ph.), Neuer Veraschungsapp. 844.
L'Hôte, Herst. von schwefliger Säure als Reagens 844.
Collie (J. N.), Rasche Elementaranalyse gewisser organischer Verbb. 844.
v. Konek (F.) u. Zöhls (A.), Quantitative Best. von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd. Protein- oder Aminoamidstickstoffbestimmungsverf. in Mehlen 845.
Somermeier (E. E.), Formen, in denen Schwefel in Kohlen vorkommt, deren Verbrennungswärme und deren Einfluſs auf die Genauigkeit der nach Dulongs Formel berechneten Heizwerte 845.
Behrens (H.), Rkk. für den mikrochemischen Nachw. organischer Basen 846.
Harz (C. O.), Jodparaffinöl, ein neues Mikroreagens und Einbettungsmedium 846.
Weigert (K.), Verbesserung der Hämatoxylin-Van Gieson-Methode 846.
Froidevaux (J.), Nachw. von Alkalifluoriden in Fleisch und in Wurstwaren 846.
Burnazzi (T.), Best. der Phosphorsäure im Wein 847.
Gutbier (A.) und Brunner (G.), Gewichtsanalytische Best. des Antimons 847.
Alcock (F. H.), Best. des Gehaltes von Chlorbariumlsgg. 847.
Neish (A. C.), Trennung des Thoriums von Cer, Lanthan und Didym durch m-Nitrobenzoesäure 848.
Leuba (A.), Einw. von Salpetersäure und Essigsäure auf Alkalichromate 849.
Dittrich (M.) u. Hassel (K.), Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen 849.
Blair (A. A.), Bismutatmethode zur Best. von Mangan 850.
Baumert (G.) u. Holdefleiss (P.), Nachw. und Best. des Mangans in Trinkwasser 851.
Giusti (G.), Nachw. von Blei in irdenem, glasiertem Geschirr 852.
Hollard u. Bertiaux, Platin-Gold-Silberlegierungen 852.
Gasparini (O.), Zerstörung der organischen Substanz bei der toxikol. Analyse 852.
Monthulé (C.), Best. von Phosphor und Arsen in organischen Verbb. 853.
Stritar (M. J.) und Zeidler (H.), Best. des Methylalkohols nach dem Jodidverf., insbesondere in den Prodd. der Holzdest. 854.
Stritar (M. J.), Best. des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd 854.
Grimaldi (S.), Best. der Gesamtacidität in Eiweiſssubstanzen 854.
Oerum (H. P. T.), Zwei neue Methoden zur quantitativen Zuckerbest. 855.
Rössing (A.), Unters. der Stärkesirupe 855.
Ottolenghi (D.), Nachw. von Maismehl in Brot 855.
Beau, Best. der Citronensäure in Milch 856.
Meillère (G.), Best. des Butterfettes und Feststellung der physikalisch-chemischen Konstanten oder Indizes in der Milch 856.
Van Haarst (J.), Schnellmethoden der Fettbest. in der Milch 857.
Demichel (A.), Berechnung des Trockensubstanzgehaltes von Milch aus Dichte und Fett 857.
Schulze (E.), Best. des Lecithins in den Pflanzen 857.
Oswald (A.), Klinische Methode, die verschiedenen Harneiweiſsstoffe getrennt quantitativ zu bestimmen 858.
Parker (J. G.) u. Payne (E. E. M.), Unters. von Tannin und Gerbstoffmaterialien 859.
Kissling (R.), Tabakanalyse 860.

Technische Chemie.

Brand (J.), Sodahaltiges Kesselspeisewasser und die B. von Ätznatron aus Soda im Dampfkessel 860.
Lunge (G.) und Reinhardt (K.), Katalytische Darst. des Schwefeltrioxyds 861.
Kessler (L.), Konzentration der Schwefelsäure 861.
Feodotieff (P. P.), Ammoniaksodaprozeſs vom Standpunkte der Phasenlehre 861.
Krull (F.), Verwendung von Aluminiumdraht für elektrische Leitungen 862.
Neumann (B.), Elektrothermische Erzeugung von Eisen und Eisenlegierungen 863.
Schöffel (R.), Granulierung der Hochofenschlacke 863.
Bucherer (H.), Verhalten schwefligsaurer Salze gegen Holz und Gerbstoffe 863.
Lintner (C. J.), Maischprozeſs 864.
Möslinger, Chemie im Dienste der Weinbehandlung und Weinbeurteilung 864.
Knapstein (C.), Beiztheorien und generelle Vorgänge bei den primären Metallbeizungen in der Seidenfärberei 864.
Schmid (H.), Anwendung der haltbaren Hydrosulfite in der Druckerei 865.
Paul (L.), Fluorazone, eine neue Gruppe von Farbstoffen 865.
Hassack (K.), Galalith und Zelluloid 866.
Guttmann (O.), Das älteste Dokument zur Geschichte des Schieſspulvers 866.

Patente.

Maschinenbau-Anst. Humboldt, Darst. von Wassergas 867*.
de Bock (Ch.), Sterilisieren von Natur- und Kunstbutter und Milch, sowie Pasteurisieren und Sterilisieren von fettigen u. fl. Stoffen 867*.
Raabe (M.), Darst. eines Futtermittels aus Melasse und festen Zusatzstoffen 867*.
Chemische Fabrik Griesheim-Elek-

tron, Darst. einer Zündmasse für Zündhölzer 867*.
Steffen (C.), Preſsverf. zur Gewinnung reiner konz. Rübenpreſssäfte und zuckerreicher Preſsrückstände 868*.
Bibliographie 868.

Namenregister.

Alcock, F. H. 847.
Angeli, A. 815.
Angelico, F. 815.
Armstrong, E. F. 825.
Arup, P. S. 825.
Atkinson, G. A. S. 816.
Auerbach, F. 813.
Barratt, J. O. W. 838.
Baumert, G. 851.
Beau 856.
Behrens, H. 846.
Bertiaux 852.
Blair, A. A. 850.
Bock, Ch. de 867.
Boltwood, B. B. 822.
Borsche, W. 831.
Bose, E. 809. 810.
Bourquelot, E. 838.
Brand, J. 860.
Braun, R. 839.
Bredig, G. 835.
Brode, J. 815.
Bruni, G. 824.
Brunner, G. 847.
Bucherer, H. 863.
Bumstead, H. A. 811.
Burnazzi, T. 847.
Carrier jun., C. F. 818. 819.
Carson, C. M. 823.
Cartaud, G. 841.
Cellier 839.
Centnerszwer, M. 807.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 867.
Collie, J. N. 844.
Condelli, S. 824.
Demichel, A. 857.
Dewar, J. 817.
Dittrich, M. 849.
Doby, G. 841.
Elbs, K. 809.
Feodotieff, P. P. 861.
Finckh, C. 826.
Fireman, P. 816.
Ford, J. S. 825.
Fornara, C. 824.
Friderich, L. 821.
Froidevaux, J. 846.
Galeotti, G. 838.
Gasparini, O. 852.
Gibbs, H. D. 805.
Giusti, G. 852.
Goebel, J. B. 806.
Graf, L. 837.
Grimaldi, S. 854.
Grüters, F. 825.
Gutbier, A. 847.
Guttmann, O. 866.
Guye, Ph. A. 821.
Harz, C. O. 846.
Hassack, K. 866.
Hassel, K. 849.
Hendrixson, W. S. 813.
Hermann, P. 843.
Holdefleiss, P. 851.
Hollard 852.
Hollis, W. A. 818.
Hundeshagen, L. 843.
Imbert, H. 839.
Ingerman, D. 842.
Jenkins, E. H. 840.
Jong, A. W. K. de 837.
Kessler, L. 861.
Kettembeil, W. 818.
Kissling, R. 860.
Knapstein, C. 864.
Konek, F. v. 845.
Krull, F. 862.
Lander, G. D. 830.
Lang, W. R. 823.
Le Bel, J. A. 815.
Le Blanc, M. 819.
Lemeland, P. 838.
Lemoine, G. 842.
Lemoine, P. 842.
Lemoult, P. 812.
Lester, O. C. 812.
Leuba, A. 849.
L'Hôte 844.
Lintner, C. J. 864.
Loczka, J. 844.
Lovisato, D. 843.
Lührig, H. 839.
Lunge, G. 861.
Mac Clenahan, F. M. 819.
Mallet, E. 821.
Marchadier, L. 838.
Maschinenbau-Anstalt Humboldt 867.
Matthes, H. 840.
Medway, H. E. 809.
Meillère, G. 856.
Melczer, G. 841.
Möhlau, R. 829.
Möslinger 864.
Mohr, O. 840.
Monthulé, C. 853.
Moritz, B. 823.
Mosso, A. 838.
Neish, A. C. 848.
Neumann, B. 863.
Oddo, B. 836.
Oefele 838.
Oerum, H. P. T. 855.
Ogloblin, W. N. 830.
Osmond, F. 841.
Ostwald, W. 806.
Oswald, A. 858.
Ottolenghi, D. 855.
Parker, J. G. 859.
Parsons, Ch. L. 819.
Patein, G. 837.
Paul, L. 837. 865.
Payne, E. E. M. 859.
Pélabon, H. 822.
Pelloux, A. 842.
Perman, E. P. 816.
Phillips, C. E. S. 806.
Piloty, O. 826.
Piutti, A. 825.
Raabe, M. 867.
Reinhardt, K. 861.
Reychler, A. 810.
Roche, R. 839.
Rössing, A. 855.
Rollins, W. 822.
Ros 839.
Schmid, H. 865.
Schneider, Ph. 844.
Schöffel, R. 863.
Schürr, J. 807.
Schulze, E. 857.
Silberberg, M. 805.
Somermeier, E. E. 845.
Spiegel, L. 817.
Steffen, C. 868.
Stern, E. 835.
Stritar, M. J. 854.
Todaro, F. 838.
Trautz, M. 811.
Tromp de Haas, W. R. 837.
Trowbridge, J. 822.
Tschernik, G. 843.
Van Haarst, J. 857.
Vanzetti, L. 823.
Varley, V. M. 812.
Weigert, K. 846.
Wendriner, M. 844.
Will, H. 839.
Wood, A. 810.
Zeidler, H. 854.
Zimányi, K. 843.
Zöhls, A. 845.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluſs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 5. September 1904.

12o. F. 18281. **m-Tolylsemicarbazid**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 8/12. 1903.

12q. Sch. 19958. **Phenol**, Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsprodukts aus — und Formaldehyd. Fritz Henschke, Müncheberg, Mark. 21/2. 1903.

Klasse:

12q. St. 8450. **Jodphenolformaldehydverbindung**. Verfahren zur Herstellung einer —. Fritz Henschke, Müncheberg, Mark. 5/10. 1903.

53l. E. 9597. **Hefeextrakt**, Verfahren zum Entbittern von — mittels Oxydationsmittel. Max Elb, Dresden-Löbtau. 6/11. 1903.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 11. 14. September.

Apparate.

H. D. Gibbs, *Über den Gebrauch von Bunsenbrennern und Verbrennungsapparat ohne städtisches Gas.* Vf. war genötigt, Verss. anzustellen zur schnellen Erzeugung gröfserer Mengen Gas, das in Bunsenbrennern gebrannt werden kann. Es wurden Gasolin, Bzl., Lg., Kerosin, Methyl- u. Äthylalkohol und Lösungsmittelrückstände aus dem organischen Laboratorium in verschiedenen Apparaten vergast und mit wechselndem Erfolge verwendet. Die besten Resultate wurden erhalten beim Vergasen von 95%ig. Methyl- oder Äthylalkohol in einem ca. 4 l fassenden Siedegefäfs und direktem Einleiten des Gases in die Brenner. Das kupferne Siedegefäfs ist mit einem Manometer und einem Gasauslafsrohr versehen, das direkt mit dem Gasrohr des Verbrennungsofens oder den Brennern verbunden ist. Hinter den Brennern hat das Gaszuführungsrohr einen aus Schlauch u. Quetschhahn bestehenden Verschlufs, der geöffnet bleibt, bis die Luft aus dem App. verdrängt u. Rohr und Brenner durch untergestellte Spiritusflammen genügend erwärmt worden sind. Ist alle Luft verdrängt, so werden die Brenner geöffnet und das Gas entzündet. Die Flammengröfse kann, besonders bei einer gröfseren Anzahl von Brennern, leicht reguliert und durch die Art des Siedens im Siedegefäfs konstant erhalten werden. Hat der A. den Kp. erreicht, so ist zur Erzeugung der in einem 24flammigen Verbrennungsofen notwendigen Gasmenge nur eine geringe Wärmezufuhr erforderlich. Zur Verdampfung des A. und Erwärmung des Gasleitungsrohres können einfache Spirituslampen verwendet werden. Bei Anwendung einer geringeren Anzahl von Brennern empfiehlt es sich, einen Brenner noch extra einzuschalten, an dem die Flammengröfse durch einen Schraubenquetschhahn reguliert wird. So können auch die Flammen der im Gebrauch befindlichen Brenner ziemlich scharf eingestellt werden. Die Apparatur ist durch 2 Abbildungen veranschaulicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 760—64. Juli. [11/4.] Corvallis. Oregon Agricult. College.) ALEXANDER.

Max Silberberg, *Apparat für Gasentwicklung durch Bakterien.* Der von H. KAPELLER, Wien V, Franzensgasse 13, gelieferte App. besteht aus einem U-förmigen Glasgefäfs, dessen einer cylindrischer Schenkel etwa 250 ccm faſst, während der zweite ebenfalls cylindrische Schenkel einen Inhalt von etwa 200 ccm besitzt und durch Hähne gegen den ersten Schenkel und gegen die äufsere Luft abschliefsbar ist. Der App. wird mit Nährlsg. derart gefüllt, dafs in dem durch die beiden Hähne begrenzten Rohr keine Luft mehr ist, und noch etwas Lsg. sich in dem untersten Teil des ersten oben offenen Schenkels befindet. Das während der Bakterienentw. gebildete Gas steigt im zweiten Schenkel in die Höhe und verdrängt die Nährlsg. in das erste Rohr. Das entwickelte Gas kann direkt nach leicht vorzunehmender Überführung in einen Orsatapp. oder in eine HEMPELsche Pipette untersucht werden. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. **7**. 639—40. August. Wien. Lab. d. Wiener Brot- u. Gebäckfabrik H. & F. MENDL.) MACH.

C. E. S. Phillips, *Neue automatische Gaspumpe.* Die vom Vf. konstruierte Pumpe, betreffs deren näherer Einrichtung auf die Abbildung und Beschreibung des Originals verwiesen sei, besteht in der Verb. einer kleinen durch Motor betriebenen mechanischen Pumpe mit einer das endgültige Vakuum herstellenden TOEPLERschen Pumpe. Hierzu kommt ein eigenartig konstruiertes Vierwegeventil, das eine rasche automatische Evakuierung herbeizuführen gestattet. (Philos. Mag. [6] 8. 218—20. 1/8. [22/4.].) MITTASCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Ostwald, *Grundlagen der Stöchiometrie.* Vf. setzt in dem *Phasengesetz* an Stelle des Begriffes „Bestandteil" die Zahl der Phasen, die nötig sind, um eine willkürlich gewählte Phase herzustellen. In dem System Eis-W.-Dampf kann man jede Phase aus einer anderen ohne Rest darstellen. In dem System NaCl—W. sind zwei nötig. In dem System W. + 2 ungleichionige Salze hat man vier „komponierende Phasen". Solange man es mit einer einzigen Phase zu tun hat, hat jedes Gebilde zwei Freiheiten. Die Verschiedenheiten zwischen „reinen Stoffen" und „Lagg." machen sich erst beim Herstellen einer zweiten Phase bemerkbar. Dann kann bei der Verdampfung eine Veränderung der Zus. der Phasen eintreten, oder die Phasen bleiben identisch. Stoffe, die sich ohne Änderung in eine andere Phase u. wieder zurück verwandeln lassen, nennt Vf. hylotrop; die anderen sind Lagg. Eine bei bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen konstant siedende S. ist danach ein hylotroper Körper; bei veränderten Bedingungen wird sie eine Lag. Chemische Individuen sind innerhalb eines weiten Temperatur-Druckgebietes (solange nicht das Dissociationsgebiet geschnitten wird), Elemente unter allen Umständen hylotrop. Man kann also die chemischen Grundbegriffe ohne Benutzung der Atomhypothese aus dem Phasengesetz ableiten. Zwischen Elementen u. Verbb., stabilen u. weniger stabilen Verbb. sind nur graduelle Unterschiede vorhanden. Da jeder hylotrope Körper nach der Trennung in die Komponenten aus ihnen wieder zusammengesetzt werden kann, sind die Beziehungen zwischen den Eigenschaften einer beliebigen Lag. und der Natur und dem Verhältnis der Komponenten *eindeutig*. Das ist — in anderer als der gewöhnlichen Fassung — das Gesetz der konstanten Proportionen. Auf Grund dieser Ableitung kommt man leicht zu dem Gesetz der konstanten Verbindungsgewichte. Verbb. und Elemente verhalten sich übereinstimmend, indem sie integral in ihre Abkömmlinge übergehen. Das Gesetz der multiplen Proportionen läßt sich ebenfalls leicht ableiten. — Alle Ableitungen beziehen sich ausschließlich auf wirkliche Gleichgewichtszustände. — In der Diskussion äußert ROOZEBOOM dagegen Bedenken, daß von einer kontinuierlichen Reihe von Gemischen (bei Lagg. flüchtiger SS.) ein einziges hylotrop, alle anderen Lagg. genannt werden. Ein besonderer Fall der binären Gemische wird dadurch zu stark hervorgehoben. (Z. f. Elektrochemie 10. 572—78. 5/8. [14/5.*] Leipzig.) W. A. ROTH. Berlin.

J. B. Goebel, *Genauere Zustandsgleichung der Gase II.* Fortsetzung von Z. f. physik. Ch. 47. 4; C. 1904. I. 1053. Es wird eine ausführliche, rein mathematische Darst. der Voraussetzungen u. Entwicklungen gegeben, die zu den im ersten Teil aufgestellten Gleichungen geführt haben. Ein näheres Eingehen ist unmöglich. Die Grundannahme ist, daß die Anziehungskraft der vierten Potenz der Entfernung proportional ist. Es werden die verschiedensten Arten von Massenverteilung behandelt. Schließlich wird die spezifische Anziehung s (aus der Gleichung: Kraft $= s\frac{m_1 m_2}{r^4}$) für CO, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, mit Hilfe der früher abgeleiteten

Formeln und Konstanten berechnet. ε ist für die ersten beiden Gase einerseits und für die letzten drei andererseits etwa gleich groſs. (Z. f. physik. Ch. **49**. 129 bis 161. 9/8. [April.] Mainz.) W. A. ROTH-Berlin.

M. Centnerszwer, *Anwendung der Methode von Cailletet und Mathias zur Bestimmung des kritischen Volumens.* Die richtige Bestimmung der kritischen Temperatur schlieſst zugleich eine Best. des kritischen Volumens ein. Je nach der Füllung der Röhre verschwindet die Fl. oder der Dampf bei verschiedenen Temperaturen (Taupunkt, bezw. Kp.). Im einen Fall ist die mittlere D. gleich der D. des gesättigten Dampfes, im anderen gleich der D. der Fl. unter dem Druck ihres Dampfes. Beschickt man Röhren mit verschiedenen Füllungen und bestimmt die Temperaturen des Homogenwerdens, so kann man die Kurve von CAILLETET und MATHIAS konstruieren und nach dem Gesetz vom geraden Durchmesser t_k und v_k ablesen. Vf. gibt eine einfache Formel an, nach der man die mittlere Dichte bestimmen kann, ohne das Rohr zu öffnen. Durch eine Reihe von Beobachtungen im Ölbade bestimmt Vf. folgende Daten:

	t_k	krit. D.	Mol.-Gew. im krit. Zustand
Methylchlorid	143,0°	0,370	51,3
Äthyläther	194,4°	0,258	74,5
Methylalkohol	240,2°	0,275	39,5.

Die Daten stimmen mit denen anderer Forscher überein. (Z. f. physik. Ch. **49**. 199—207. 9/8. [April.] Riga. Polytechn.) W. A. ROTH-Berlin.

J. Schürr, *Geschwindigkeit der Auflösung von Salzen in ihren wässerigen Lösungen.* Zur Unters. wurden verwendet gut ausgebildete gröſsere Kristalle von Chromalaun und von Kupfersulfat, die auf allen Seiten mit Ausnahme einer mit Paraffin umkleidet waren; das Ganze wurde gewöhnlich an einem paraffinierten Baumwollenfaden in der Fl. derart aufgehängt, daſs die freie Fläche wagerecht lag und nach unten zeigte. Die Geschwindigkeit der Auflösung wurde zwischen 10 u. 25° meist mittels der hydrostatischen Wage in der Weise gemessen, daſs die Zeiten gleicher Gewichtsabnahme bestimmt wurden. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird definiert durch den Ausdruck dN/dt, wo N die Dicke in cm bedeutet. — Wie die mitgeteilten Berechnungen zeigen, beeinträchtigt die Kapillarität nicht die auf ca. 2% genauen Messungen.

Festgestellt wurde, daſs bei der Einw. des Lösungsmittels (W.) auf den Kristall drei Perioden zu unterscheiden sind: 1. Vorperiode, gekennzeichnet durch die Korrosionsfiguren. 2. Periode des regelmäſsigen Verlaufes, charakterisiert durch die Konvektionsstreifen. 3. Unregelmäſsiger Verlauf nach vorgeschrittener Zerstörung des Kristalls. Sowohl Korrosionsfiguren wie Konvektionsstreifen werden in mikrophotographischen Reproduktionen wiedergegeben. Die Korrosionsfiguren treten im wesentlichen schon beim ersten Kontakt mit der Fl. auf, verändern sich aber, indem einige wachsen, andere zurücktreten oder verschwinden. Nach einiger Zeit verlieren die Korrosionsfiguren ihre scharfen geraden Konturen, und es treten unregelmäſsige Konvektionsstreifen auf, die einer horizontaler Fläche ein zelliges Aussehen geben. Während die Korrosionsfiguren mit der kristallographischen Natur der Fläche, nicht aber mit ihrer Stellung zur Fl. variieren, sind die Konvektionsstreifen unabhängig von der Natur der Fläche, ändern sich aber mit der Lage derselben. Die Dimensionen der Korrosionsfiguren sind $^1/_{300}$—1 mm, die der Konvektionsstreifen $^1/_2$—1 mm. Die Geschwindigkeit der Einw. von W. auf eine ruhende Kristallfläche ist nach Ablauf einer Anfangsperiode längere Zeit konstant.

Wie durch weitere Verss. gefunden wurde, zeigen zwei Proben selbst gleicher

Herkunft selten gleiche Auflösungsgeschwindigkeit, was auf geringe Verschiedenheiten der Struktur schließen läßt. Für einen gegebenen Kristall hängt die n. Auflösungsgeschwindigkeit nicht von der kristallographischen Natur der Fläche, sondern nur von ihrer Lage und der Konzentration der Fl. ab. Ungleiche Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Schichten hat meist keinen merklichen Einfluß. — Verss. mit bewegter Grenzfläche zwischen Fl. und Kristall wurden in der Weise ausgeführt, daß entweder der seitwärts von einer in der Lg. stehenden Welle befestigte Kristall mit dieser in Drehung versetzt oder ein Wasserstrom an dem feststehenden Kristall vorbeigeführt wurde. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Verschiebungsgeschwindigkeit als Abszisse zum Ausdruck bringt, beginnt nahezu parallel zur Abszisse und geht dann über in einfache Proportionalität zwischen beiden Geschwindigkeiten. Geringe Bewegung ist ohne merklichen Einfluß.

Weiterhin wird der Einfluß der Konzentration und die Auflösung in der Lg. eines anderen Salzes behandelt. Die Geschwindigkeit der Auflösung eines Salzes in seiner eigenen Lg. von bestimmter Konzentration wurde in der Weise ermittelt, daß derselbe Kristall nacheinander in verschieden kons. Lggg. (von der konzentriertesten ausgehend) bis zu bestimmter Gewichtsabnahme gehängt wurde; gut übereinstimmende Resultate wurden bei der Schwierigkeit der Versuchsausführung nur mit gut homogenen Chromalaunkristallen u. wenigen Kupfersulfatkristallen erhalten. Wenn die Konzentration in geometrischer Progression abnimmt, nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit in arithmetischer Progression zu. Dieses logarithmische Gesetz gilt aber nicht in sehr stark verd. Lggg. Mit den Resultaten von Noyes und Witney, die die Auflösungsgeschwindigkeit wl. Körper ($PbCl_2$ und Benzoesäure) unter anderen Bedingungen untersucht haben, stimmt dieses Gesetz nur in einem Grenzfall überein. Vf. knüpft hieran theoretische Betrachtungen auf Grund des osmotischen Gegendruckes der gel. Substanz, bezw. seiner Ionen. Innerhalb bestimmter Grenzen ist die Auflösungsgeschwindigkeit eines Salzes in seiner Lg. proportional der Differenz zwischen dem Logarithmus seiner maximalen Konzentration bei der Versuchstemperatur und der tatsächlichen Konzentration. Den obenerwähnten Grenzfall bildet die Auflösung wl. Stoffe, wo die Formel $dx/dt = A \log. (x_0/x)$ in die einfachere $dx/dt = A(x_0 - x)$ übergeht, wo also die Geschwindigkeit der Differenz der Konzentrationen proportional ist. Die Größe A nimmt aber bei allen vom Vf. in dieser Richtung untersuchten Salzen anfangs rasch ab, um dann annähernd konstant zu bleiben; die Auflösungsgeschwindigkeit wurde bei diesen Verss. mittels wiederholter Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

Bei der Auflösung in Lggg. anderer Salze wurden die Fälle unterschieden, daß das zweite Salz entweder das Kation oder das Anion mit dem ersten gemeinsam hat. Die Auflösungsgeschwindigkeit von $CuSO_4$ nimmt (in nicht zu verd. Lggg.) in der Reihe der Lggg. von $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ ab. Bedeutend größer ist der Einfluß eines anderen Metalls, wie Verss. mit K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ zeigten; die Geschwindigkeit ist in K_2SO_4 viel geringer als in $(NH_4)_2SO_4$-Lg., wobei aber das Verhältnis der Geschwindigkeiten mit der Konzentration wechselt. Es ist nicht möglich, den Ionen bestimmte Moduln zuzuerteilen, aus denen man die Auflösungsgeschwindigkeit in einer beliebigen Salzlsg. berechnen könnte; die chemische Natur der Substanz spielt die Hauptrolle. Zum Schluß wird eine mikroskopische Methode der Beobachtung der Auflösungsgeschwindigkeit in verschiedenen Salzlsgg. beschrieben. — Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Temperatur wird durch eine Gleichung der Form $dN/dt = (dN/dt)_0 (1 + at + bt^2)$ dargestellt, wo a zwischen 0,03 und 0,04, b zwischen 0,05 und 0,02 liegt. (Journal de Chimie Physique **2**. 245—304.) Mittasch.

H. E. Medway, *Elektrolyse mit rotierender Kathode.* (Vergl. Am. J. Science, SILLIMAN [4] **15**. 320; C. **1903**. I. 1372.) Mit der früher beschriebenen Kathode (Pt-Tiegel in der zu elektrolysierenden Lsg.) können viele Metalle bei Anwendung hoher Stromdichte in kurzer Zeit abgeschieden werden. — 1. Cd. Abscheidung aus sehr verd. H_2SO_4, mit 650—700 Umdrehungen pro Minute; Stromdichte 5—6,6; in 10 bis 15 Min. 0,2 g abgeschieden. Bei Beendigung wurde während des Stromdurchganges zur Verhütung der Wiederauflösung des Metalls tropfenweise NH_3 zugegeben. — 2. Sn. Lsg. von Stannoammoniumchlorid (20 ccm) mit kalt gesättigter Ammoniumoxalatlsg. (100 ccm), Stromdichte 6,6—12, Zeit 15—20 Min. — 3. Zn. Sulfat in 50 ccm W. gel. und 4 g Kaliumoxalat zugegeben; Stromdichte 6,6—8,3; Zeit 25 bis 30 Min. Bei rotierendem Tiegel ist es nicht nötig, diesen mit einem Cu-Überzug zu versehen, da sich in diesem Falle das Zn ohne Auftreten von Platinschwarz leicht auflösen läßt. — 4 Au. Lsg. von Chlorid in 25 ccm, mit Überschuß von KCN und 30 Tropfen NH_3; 25—30 Min. — Die Resultate zeigen in allen Fällen nur Abweichungen von wenigen Zehnteln eines mg. (Am. J. Science, SILIMAN [4] **18**. 56—58. Yale-Univ. Kent Chemical Lab.) MITTASCH.

K. Elbs, *Stereochemische Hinderung bei elektrochemischen Reduktionen.* Während *ana-Nitro-o-toluchinolin* bei der Elektrolyse in alkal. Lsg. an einer Ni-Kathode Azoxy- und Azoderivate liefert, geben *ana-Nitro-p-toluchinolin* und *ana-Nitro-m-xylochinolin* ausschließlich die entsprechenden Aminochinoline. Die erstere Rk. ist die normale. Die Rkk. sind vom Kathodenpotential unabhängig; die N-Atome stehen bei allen drei Körpern gleich. Es ist ein Fall von sterischer Hinderung, ähnlich den von BAMBERGER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3623; C. **1901**. I. 382) gefundenen, wo Nitrosoaryl und Arylhydroxylamin keine Azoxyverb. liefern, wenn die beiden o-Stellungen durch Seitenketten besetzt sind. Im vorliegenden Fall fallen daher die primären Zers.-Prodd. der p- und m-Verb. der weiteren Reduktion zu Amin anheim, während die o-Verb., bei der nur die eine der beiden o-Stellungen zur Nitrogruppe besetzt ist, normal reagiert. — In der Diskussion erwähnt ANSCHÜTZ-Bonn einen weiteren Fall von stereochem. Hinderung. Man kann mittels PCl_5 die freien Chloride derjenigen Salicylsäuren gewinnen, die einen orthoständigen Substituenten enthalten, während alle nicht orthosubstituierten SS. komplizierte Doppelchloride geben. Vielleicht ist in den freien Carbonsäurechloriden eine „Bindung zweiter Ordnung" zwischen dem H der OH-Gruppe und dem Cl vorhanden, die das $POCl_3$ nicht lösen kann. Bei vielen sogenannten sterischen Hinderungsrkk. kann man nicht angeben, ob Bindungen zweiter Ordnung hindern, u. welche. — GOLDSCHMIDT-Christiania erwähnt, daß sich auch die o-Nitrobenzoesäure beim Reduzieren mit alkal. Sn anders verhält als die m- und p-Verb. Er bemängelt den Ausdruck: sterische Behinderung u. gibt ein Beispiel, wo sich dieselben 3 Isomeren verschiedenen Reduktionsmitteln gegenüber (alkal. Sn, H_2S oder NaSH) ganz verschieden verhalten. — ELBS schließt sich dem an und erwähnt das verschiedene Verhalten der o-Nitrobenzolsulfosäure einerseits, der p- und m-S. andererseits. — Nach LÖB-Bonn ist das Kathodenpotential von erheblichem Einfluß, wenn es sich um Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit handelt. Bei glücklich gewähltem und künstlich konstant gehaltenem Potential können auch „sterisch behinderte" Rkk. eintreten. (Z. f. Elektrochemie **10**. 579—82. 5/8. [14/5.*] Gießen.) W. A. ROTH-Berlin.

Emil Bose, *Zur Kenntnis des Verhaltens unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure.* Der von LUTHER und BRISLEE (Z. f. physik. Ch. **45**. 216; C. **1903**. II. 977) gefundene horizontale Teil der Zersetzungsspannungskurve ist vom Vf. schon 1898 in seiner Dissertation diskutiert (Z. f. Elektrochemie **5**. 153; C. **98**. II. 1075). Es handelt sich um Verarmungserscheinungen und Diffusions-

wirkungen. Der horizontale Teil muſs auch beim Br gefunden werden können. Beim Cu ist ebenfalls ein horizontaler Teil beobachtet, der seinen Grund in einem Vorgang hat, der wegen geringer Ionenkonzentration nur in beschränktem Maſse verlaufen kann. Bei der anodischen Zersetzungskurve der Oxalsäure führen Übergangswiderstände zu einem horizontalen Teil der Kurve. (Z. f. physik. Ch. 49. 227—28. 9/8.) W. A. ROTH-Berlin.

A. Reychler, *Theorie der beweglichen Ionen.* Vf. findet zwischen der Theorie der „freien" Ionen und den Gesetzen der Thermochemie schwerwiegende Widersprüche, die in seiner Theorie der „beweglichen" Ionen vermieden sind. Hiernach kommt wesentlich in Betracht, daſs der Vorgang der Ionisierung mit einer Spaltung der komplexen Molekeln des W. verbunden ist und also durch die folgenden Gleichungen schematisch dargestellt wird:

$$\text{I.}\quad MA + {}^1/_n\,(H_2O)_n \rightleftarrows \overset{+}{M}OH + H\overset{-}{A};$$

$$\text{II.}\quad \overset{+}{M}OH + H\overset{-}{A} \rightleftarrows \overset{+-}{M}A + HOH.$$

Nach einer ausführlichen Begründung der Theorie wird ausgeführt, daſs dieselbe mit allen an Elektrolyten beobachteten Erscheinungen (auch den EMK.), ferner mit den Gesetzen der Thermochemie und den analytischen Rkk. in vollem Einklang steht und auch die Einw. verd. SS. auf Saccharose, Methylacetat etc. direkt zu erklären vermag. Zum Schluſs verteidigt Vf. seine Theorie gegen Einwände von TRAUBE und OSTWALD. (Journal de Chimie Physique **2**. 307—20.) MITTASCH.

A. Wood, *Ionisation in geschlossenen Gefäſsen.* Nach WILSON ist wenigstens ein Teil der Ionisierung der Luft in geschlossenen Gefäſsen auf Strahlung von der Innenwand des Gefäſses zurückzuführen. Andererseits haben MC LENNAN, RUTHERFORD und COOKE gezeigt, daſs die Ionisierung in gewissem Umfange von einer äuſseren, die Gefäſswand durchdringenden Strahlung herrührt. Durch vorliegende Unters. sollte die Frage beantwortet werden, ob die Strahlung der Gefäſswand primär oder sekundär (von auſsen übermittelt) ist. Die Entscheidung kann mit Hilfe eines um das Gefäſs gelegten Bleischirmes geliefert werden, der die äuſsere Strahlung abhält. Ist die Strahlung nur sekundär, so muſs der Schirm bei Gefäſsen aus verschiedenem Metall dieselbe relative Erniedrigung der Ionisierung hervorrufen. Die ohne Schirm gemessene Ionisation betrug für Gefäſse aus Pb 5,2, Sn 4,7, Fe 2,9, Al 2,7, Zn 2,3 in bestimmtem Maſs. Die durch einen Bleischirm bewirkte Herabsetzung betrug in der obigen Reihenfolge 13, 22, 23, 13, 24%, mit einem Fe-Schirm 9, 12, 24, 14% (Al). Die Verschiedenheit der relativen Erniedrigung spricht dafür, daſs die von den Wänden ausgehende Ionisierung wenigstens zum Teil von der äuſseren Strahlung unabhäng ist. Die innere primäre Strahlung ist verhältnismäſsig bedeutend bei Pb u. Al, gering bei Fe, Zn, Sn, wo die Gefäſswandstrahlung vorwiegend sekundären Charakters ist. (Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 477—80. 19/5. [20/5.].) MITTASCH.

E. Bose, *Chemie der Kathodenstrahlen.* (cf. S. 173.) Wenn die Lieferung negativer Elektronen die Haupttätigkeit der unangreifbaren Kathode ist, muſs derselbe elektrolytische Effekt erreicht werden, wenn dem Elektrolyten auf andere Weise, z. B. durch Bestrahlen mit Kathodenstrahlen, negative Elektronen zugeführt werden. Wenn die unangreifbare Kathode lediglich als Elektronenquelle fungiert, muſs das FARADAYsche Gesetz für den von den zugeführten Elektronen hervorgebrachten elektrochemischen Effekt gelten. Kathodenstrahlen wirken wie eine Kathode stets

reduzierend. Lagg. von Schwermetallsalzen, H_3PO_4 oder H_2SO_4 sind zur Unters. nicht geeignet. Das H_2-Voltmeter kann durch Messung des Gases unter vermindertem Druck für kleine Strommengen verwendbar gemacht werden. (Z. f. Elektrochemie **10**. 588—93. 5/8. [14/5.*] Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

H. A. Bumstead, *Atmosphärische Radioaktivität.* Vf. hat die auf einem negativ geladenen Cu-Draht in der atmosphärischen Luft abgesetzte Aktivität darauf hin untersucht, ob sie sich ebenso verhält wie die induzierte Radioaktivität vom Ra. Die Untersuchungsmethode bestand darin, daſs der durch eine Wimshurstmaschine auf hohes Potential gebrachte (bis 200 m lange) Draht nach stundenlanger Exposition mit Hilfe eines empfindlichen Elektrometers in Bezug auf die Geschwindigkeit des Abklingens der Aktivität, die für verschiedene radioaktive Elemente charakteristische Werte besitzt, geprüft wurde. Bei ca. 3-stündiger Exposition wird fast bis zum Ende des Abklingens (ca. 1 Stde.) im groſsen und ganzen eine Übereinstimmung mit der Zeitkurve des Radiums (Abfall auf den halben Wert in 45 Minuten) beobachtet; gegen Ende erfolgt das Abklingen langsamer. Eine genauere Unters. dieses Teiles der Kurve wird durch längere Einw. der Luft ermöglicht und zeigte, daſs der Koeffizient des Abklingens in der letzten Periode mit dem der induzierten Aktivität vom Th übereinstimmt ($^1/_2$ in $10^1/_2$ Stde.). Bei sehr genauer Prüfung des Anfangsteiles zeigt sich ferner, daſs der Abfall etwas rascher erfolgt als bei einem entsprechenden Gemisch der Aktivität von Ra und Th. Man muſs also, da die Abweichung nicht durch Spuren einer etwa vorhandenen Emanation verursacht sein kann, die Ggw. einer weiteren noch unbekannten Aktivität annehmen, die rascher abfällt als die des Ra. Aktinium allein kann diese Abweichung nicht hervorrufen, doch ist es nicht ausgeschlossen, daſs daneben noch eine geringe Menge induzierter Aktivität von diesem Elemente vorhanden ist. Die Radioaktivität von Regen u. Schnee ist hauptsächlich mit der des Ra identisch; die Abwesenheit der Aktivität von Th hierin rührt daher, daſs das rasche Verschwinden der Emanation des Th das Aufsteigen derselben vom Erdboden bis in beträchtliche Höhen unmöglich macht. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **18**. 1—11. Juli. [April.] Yale Univ.) MITTASCH.

M. Trautz, *Luminiszenzerscheinungen.* Vf. studiert zunächst das Leuchten beim Auskristallisieren von Salzen (Na- und K-Acetat, die bei mäſsiger Unterkühlung stärker leuchteten als bei starker, gemischt schwächer als einzeln). NaOH leuchtet schwach. Das Leuchten ist nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen. Es ist vom Lösungsmittel abhängig, kann aber in stark und schwach dissociierenden Lösungsmitteln auftreten. Kleinere Zusätze von fremden Salzen stören nicht. Geringe Eigenfärbung der Lsg. läſst das Leuchten nicht mehr wahrnehmen. Das Licht tritt nur auf, wenn das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Häufig zeigen die kristallilluminiszierenden Stoffe Tribo-, Photo- oder Thermolumineszenz. Die Farbe ist meist weiſs oder grünlich. Steigerung der relativen Wachstumsgeschwindigkeit der Gase erhöht die Luminiszenz. Ob in manchen Fällen durch Belichtung Ausscheidung erfolgt, ist noch nicht sicher festgestellt. — Auch leuchtende Rkk. lassen sich, wenn man sie beschleunigt, weit unter 500° herstellen. Die Lichtintensität ist ceteris paribus der Reaktionsgeschwindigkeit angenähert proportional. Rkk., bei denen Halogen oder NH_3 beteiligt sind, neigen zu Leuchterscheinungen. Alsdann leuchtet die ganze Reaktionsstelle; es treten keine Funken auf. Von organischen Rkk. leuchten Oxydationen und Halogenierungen am leichtesten (fettsaure Salze u. Ester, Aldehyde, Amyl- u. Allylalkohol). Von aromatischen Verbb. zeigen N-haltige, dreiwertige Phenole und Verbb. mit kondensierten Bzl.-Kernen am leichtesten Reaktionsluminiszenz. (Beispiel: 35 ccm 50%ig. wss. K_2CO_3-Lsg., 35 ccm wss. 10%ig. Pyrogallollsg., 35 ccm 35%ig. Formaldehyd + 50 ccm 30%ig.

H_2O_2: rotes Licht.) Das Leuchten kann unter Umständen lange anhalten. Die Eigenfärbung der leuchtenden Lsg. beeinflußt die Farbe des Leuchtens stark. In manchen Fällen von Kristall- u. Reaktionsleuchten können die Strahlen schwarzes Papier durchdringen. Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit scheint das Intensitätsmaximum des Spektrums nach den kleinen Wellen hin zu verschieben. Sehr häufig findet Absorption langer Wellen und umgekehrt Fluoreszenz statt, wobei starke, lange Wellen in kürzere transformiert werden. Starkes ultrarotes Licht verstärkt alsdann das Leuchten. — In der Diskussion berichtet MUTHMANN-München, daß viele Metallhydrüre, wie Cer- und Lanthanwasserstoff beim Zerreiben u. Schütteln unter Dissociation leuchten. (Z. f. Elektrochemie **10**. 593—97. 5/8. [14/5.*] Freiburg i. B. Chem. Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Mansergh Varley, *Absorption ultravioletten Lichtes in verschiedenen Gasen.* Als Lichtquelle diente der elektrische Funke zwischen Fe-Elektroden in trocknem H_2, der für Licht bis 100 $\mu\mu$ durchlässig ist. Die Intensität des Lichtes wurde durch die Stärke des hierdurch zwischen einer bestrahlten negativ geladenen Zn-Elektrode u. einem als positive Elektrode dienenden Drahtnetz zustande kommenden photoelektrischen Strom gemessen. Das zu untersuchende Gas befand sich in einer Messingröhre zwischen Quarzplatten. Die für das untersuchte Gebiet ultravioletten Lichtes ermittelten Absorptionskoeffizienten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Gas	CO_2	CO	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	Leuchtgas	SO_2	H_2S	H_2O (Dampf)
α in cm^{-1}	sehr gering	0,0067	0,017	0,025	sehr groß	0,18	1,90	0,23	0,62.

α ist berechnet nach der Formel $J = J_0 e^{-\alpha t}$, wo J/J_0 das Verhältnis der Intensität des durchgelassenen Lichtes zu der Intensität des ohne absorbierendes Medium hindurchgegangenen bedeutet, und t die Dicke des Mediums. (Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 510—16. 19/8. [6/6.].) MITTASCH.

Paul Lemoult, *Allgemeine Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme der organischen Verbindungen und deren Konstitution. Berechnung der Verbrennungswärme.* Über den Inhalt der vorliegenden, sehr ausführlichen Abhandlung ist bereits an anderer Stelle (C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 895; **137**. 515. 656. 979; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 216; C. **1903**. I. 1114; II. 1048. 1234; **1904**. I. 142. 982) kurz referiert worden. Nachzutragen, bezw. zu berichtigen ist folgendes. Bei den *Kohlehydraten* ist für φ durchweg der Wert 45 einzusetzen, einerlei ob der Zucker eine Aldehyd- oder Ketongruppe enthält. Bei den *Chinonen* von geringerem Molekulargewicht (Benzochinon, Naphtochinon) ist $\varphi = 38$, bei solchen mit hohem Molekulargewicht (Anthrachinon etc.) = 51. Der allgemeinen Formel:

$$s = 102\,x + 55^1/_2\,y - \Sigma p\varphi + A$$

folgen bisher nur das *Tri-* und *Tetramethylen* und deren Verbb. nicht; das Pentamethylen liefert wieder n. Werte. (Journal de Chimie Physique **2**. 201—44. [Dez. 1903.] Lille. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Anorganische Chemie.

O. C. Lester, *Absorptionsbanden des Sauerstoffs im Sonnenspektrum.* Bei einer eingehenden Unters. dieser Absorptionsbanden hat sich herausgestellt, daß das Absorptionsspektrum des O aus 2 Serien von Banden besteht. Da das erste Ge-

setz von DESLANDRES die Anordnung der Banden nicht adäquat wiedergibt, wurde eine Modifikation desselben entwickelt. Eine grofse Anzahl neuer Messungen werden mitgeteilt. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **18**. 147—55. August. [1/5.] Yale Univ. Sloane Phys. Lab.) MITTASCH.

Friedrich Auerbach, *Zustand des Schwefelwasserstoffs in Mineralquellen.* Die analytischen Methoden, den Gehalt an freiem und gebundenem H_2S (und ebenso CO_2) zu bestimmen, sind nicht einwandsfrei. Bei Ggw. von CO_2 u. H_2S läfst sich die Verteilung der Basen zwischen beiden SS. nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen. Die bisher gefundenen Werte für K_{H_2S} differieren stark. Vf. bestimmt K neu bei 18°. Sein W. besitzt ein Leitvermögen von nur $0{,}5 \times 10^{-6}$; ein Wert, der nicht abgezogen wird. Blanke Elektroden, luftfreies (H_2-haltiges) W. und reinstes, aus frisch filtrierter Schwefelbariumlsg. entwickelter H_2S werden verwendet. Λ_∞ wird zu 380 angenommen. $K \times 10^{-7}$ ergibt sich zu 0,906 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von 0,7%. Das Verhältnis von $K_{H_2S} : K_{CO_2}$ ist 0,3. Vf. zeigt, wie sich die Konzentration von HCO_3', H_2CO_3, H_2S u. HS' aus den analytischen Angaben und den K-Werten bei Annahme vollständiger Dissociation berechnet, u. führt die Rechnung für einige Quellwässer durch. Die analytisch durch Auskochen gefundenen Werte sind durchweg andere. Borsäure (cf. GRÜNHUT, S. 399), Kiesel- und Titansäure sind neben Kohlensäure stets als freie SS. vorhanden. CO_3''-Ionen sind praktisch nicht vorhanden. (Z. f. physik. Ch. **49**. 217—23. 9/8. [7/5.] Berlin. Chem. Lab. d. Kaiserl. Gesundheitsamts.) W. A. ROTH-Berlin.

W. S. Hendrixson, *Die Einwirkung von Chlorsäure auf Metalle.* Der quantitative Reaktionsverlauf bei Einw. von Chlorsäure auf Metalle ist noch nicht untersucht worden. Chlorsäure als stark dissociierte S. und stark oxydierendes Agens kann Metalle entweder, ungefähr in gleicher Weise wie HCl, unter Entw. von H_2 und nur sehr geringer Oxydationswirkung lösen, oder kann rein als Oxydationsmittel wirken. Der Reaktionsverlauf hängt in jedem Falle von der Art des Metalles und der Konzentration der S. ab. Im Gegensatz zu Angaben anderer Autoren hat Vf. kein einziges Metall gefunden, dafs sich in $HClO_3$ löst, ohne dafs wenigstens ein kleiner Teil der Säure reduziert wird. Andererseits gibt es einige Metalle, die sich schnell und bei gewöhnlicher Temperatur in der S. lösen, ohne dafs irgend eine Gasentw. stattfindet. Zu diesen gehören Cd, Cu u. Fe.

Die meiste im Handel befindliche Chlorsäure ist nicht rein. Nur eine Probe konnte Vf. in genügender Reinheit (von EIMER u. AMEND) erhalten. Dieselbe enthielt nur eine Spur HCl und war fast genau 2,5-n. Nach den Literaturangaben soll $HClO_3$ beim Erhitzen über 40° sich in Cl_2, Perchlorsäure, W. u. O_2 zersetzen. Vollkommen reine S. zeigt erst beim Erhitzen auf 95° spurenweise Zers. und kann auf 100° erhitzt werden, ohne dafs eine wesentliche Zers. zu befürchten wäre. Die Verss. wurden im allgemeinen in der Weise ausgeführt, dafs eine gewogene Menge des Metalls mit einem gemessenen Quantum der S. bei Zimmertemperatur oder bei 40—50° stehen gelassen wurde. Ausschlufs der Luft erwies sich als unnötig. Von Zeit zu Zeit wurde in geeigneter Weise festgestellt, ob Cl_2-Entw. oder Verlust an HCl eingetreten sei. Eine geringe Cl_2-Entw. war nur in einem Falle beim Fe eingetreten, wo die Temperatur versehentlich auf 80° gestiegen war. Zur Best. des Umfanges der eingetretenen Reduktion wurde bei jedem Vers. die Lsg. auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Teilen dieser Lsg. HCl mittels $^1/_{20}$-n. $AgNO_3$-Lsg. nach VOLHARD bestimmt. Aus der gefundenen Menge HCl wurde die reduzierte Menge $HClO_3$ berechnet.

Einw. von $HClO_3$ auf Natrium und Kalium. Nach TOMMASI (Istituto Lombardo [2] **10**. 799) wird $HClO_3$ durch Natriumamalgam auch nicht im gering-

sten Umfange reduziert. Vf. fand, daſs sowohl Natrium-, wie Kaliumamalgam $HClO_3$ in der Kälte reduzieren, allerdings nur in geringem Grade. Hg allein wirkt auch bei 40° kaum reduzierend. — Magnesium. Ca. $^1/_{20}$ der Mg-Menge wird zur Reduktion von $HClO_3$ verbraucht. Der Rest löst sich unter B. des Chlorats u. Entw. der annähernd äquivalenten Menge H_2. — Zink. Die Verss. wurden mit n. u. 2-n. $HClO_3$ ausgeführt. Bei Anwendung der konzentrierteren S. ist die entwickelte Menge H_2 kleiner und die Menge der reduzierten S. entsprechend gröſser als bei Anwendung der verdünnteren Lsg. Auch die Temperatur scheint den Reaktionsverlauf zu beeinflussen. — Aluminium. Die Menge des Metalles, die Wasserstoff ersetzt, verhält sich zu der reduzierend wirkenden, bei n. $HClO_3$, wie ca. 1:7, bei 2-n. $HClO_3$, wie ca. 1:5. — Eisen. Entgegen den Angaben anderer Autoren löst sich Fe sowohl in verd., wie in konz. $HClO_3$ ohne Entw. von H_2 oder irgend eines anderen Gases. Es geht sofort in die Ferriform über. Ferroeisen konnte in keinem Falle auch sofort nach Beginn der Lsg. durch die üblichen Reagenzien nachgewiesen werden. Die Lsg. hat die charakteristisch braune Färbung der Ferrisalzlsgg. und bleibt, solange die S. im Überschuſs ist, klar. Bei groſsem Fe-Überschuſs scheiden sich Oxyde und basische Ferrisalze aus. In einem Falle betrug die Menge der reduzierten S. ca. 95%. Bei der Leichtigkeit, mit der die S. durch Fe reduziert wird, hält es Vf. für möglich, daſs $HClO_3$ und Chlorate durch Reduktion mittels Fe bei Ggw. von H_2SO_4 und Titration der gebildeten HCl bestimmt werden können. — Zinn. Entgegen der Voraussetzung des Vfs. bleibt sowohl bei Anwendung verdünnterer (n.), wie bei Anwendung konzentrierterer S. (2-n.) nur sehr wenig Zinnoxyd oder Zinnsäure ungelöst zurück. Wie beim Fe wird kein H_2 in Freiheit gesetzt, und das Zinn geht sofort in die Stanniform über. — Kupfer. (Vgl. Brochet, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 200; C. **1904**. I. 631.) Cu löst sich zu einer klaren, blauen Lsg., ohne Entw. von H_2. Die Lsg. in 2-n. $HClO_3$ erfolgt rasch bei 50°. Ganz analog verhält sich Kadmium u. Nickel. Wismut wird ziemlich langsam oxydiert, und nur ein kleiner Teil des Prod. geht in Lsg. Fein verteiltes Arsen löst sich leicht in 2-n. $HClO_3$ unter B. von Arsensäure, während verd. $HClO_3$ (vgl. Gooch und Blake, Am. J. Science, Silliman [4] 14. 285; C. **1902**. II. 1272) durch As_2O_3 kaum reduziert wird.

Wie Vf. vor kursem (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 637; C. **1903**. II. 484) gezeigt hat, wirkt Silber auf $HClO_3$, HJO_3 und $HBrO_3$ nach der Gleichung: $6Ag + 6HClO_3 = 5AgClO_3 + AgCl + 3H_2O$ ein. Diese Rk. entspricht, abgesehen von der H_2-Entw. dem allgemeinen Verhalten der Metalle gegen $HClO_3$. In keinem Falle ist bei mäſsiger Temperatur die B. einer niedrigeren S., eines Oxyds des Chlors oder von freiem Cl_2 nachweisbar. Da $HClO_3$ eine fast ebenso stark dissociierte S. ist, wie HCl, ist anzunehmen, daſs ein groſser Teil der gebildeten HCl sich in freiem Zustande in der Lsg. befindet, und es wäre zu erwarten, daſs beide SS. in bekannter Weise aufeinander einwirken. Wenn überhaupt, kann dies nur in sehr geringem Grade der Fall sein.

Es wird allgemein angenommen, daſs die Reduktion einer S. bei Einw. eines Metalles durch primär in Freiheit gesetzten Wasserstoff bewirkt wird, so daſs z. B. die Einw. von Cu auf heiſse H_2SO_4 den Gleichungen:

$$Cu + H_2SO_4 = H_2 + CuSO_4, \quad H_2 + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_2$$

entsprechen würde. Bei der Chlorsäure scheint es nur von der Tendenz des Metalles abzuhängen, ob es sich bei den Versuchsbedingungen auf Kosten des Sauerstoffs der S. oxydiert oder unter Entw. von H_2 löst. Beim Fe, Sn u. Bi werden zweifellos zuerst Oxyde gebildet, und in allen Fällen, wo Reduktion erfolgt, stehen die Tatsachen am besten mit der Annahme in Einklang, daſs primär das Metall oxydiert wird, und die Oxyde sich entweder in der überschüssigen S. lösen, oder aber,

wie beim Bi, als solche zurückbleiben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 747—58. Juli. [11/5.] Grinell. Iowa College.) ALEXANDER.

Johannes Brode, *Oxydation des Jodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen.* Aus Messungen von J. H. WALTON jun. (Z. f. physik. Ch. **47**. 185; C. **1904**. I. 982) folgt für die Geschwindigkeitskonstante der Rk.:

$$H_2O_2[+ J'] = 2H_2O + O_2[+ J'] \quad 1{,}33,$$

für die vom Vf. und anderen studierte Rk.: $H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' = 2H_2O + J_2$ als wahrscheinlichster Wert 0,60—0,67, also etwa die Hälfte. Da die Geschwindigkeiten verschiedener Rkk. meist von ganz verschiedener Größenordnung sind, ist es wahrscheinlich, daß die beiden Rkk. analog verlaufen, daß die gleiche Zwischenrk., B. von JO', eintritt. Daß die erste Konstante doppelt so groß ist, wie die zweite, erklärt sich daraus, daß hier die Zers. des H_2O_2 in beiden Stufen erfolgt. Die Rk.: $H_2O_2 + 2Na_2S_2O_3 + 2H^{\cdot}[+ J'] = 2H_2O + Na_2S_4O_6 + 2Na^{\cdot} + [J']$ folgt derselben kinetischen Formel wie die oben behandelten und erfolgt mit der gleichen Geschwindigkeit 0,6, wie durch approximative Messungen gezeigt wird. Die Rk. $OJ' + H_2O_2 = H_2O + J' + O_2$ verläuft so schnell, daß die sonst leicht eintretende $3OJ' = JO_3' + 2J'$ nicht zu stande kommen kann. — Durch WALTON ist zum ersten Male bewiesen, daß eine Rk. erster Ordnung durch eine katalytische Zwischenrk., die ihrerseits zweiter Ordnung ist, geregelt wird. Eine Rk. erster Ordnung, die ohne Katalysator meßbar schnell verläuft, scheint nicht bekannt zu sein; wahrscheinlich treten bei allen Rkk. erster Ordnung Zwischenrkk. auf. Da zur Rk. ein Zusammentreffen mehrerer Molekeln nötig ist, und meist nur zwei zusammenstoßen, verlaufen die meisten Rkk. der Konzentration zweier Stoffe oder dem Quadrat der Konzentration eines Stoffs proportional. Damit stimmt überein, daß man bisher noch keine einwandsfreien Rkk. höherer Ordnung konstatiert hat. Wo die Rk. nicht genau zweiter Ordnung ist, findet höchst wahrscheinlich eine Superposition der Geschwindigkeiten verschiedener Zwischenstufen statt. (Z. f. physik. Ch. **49**. 208—16. 9/8. [März.] Karlsruhe. Inst. f. phys. u. Elektrochem.)
W. A. ROTH-Berlin.

A. Angeli u. F. Angelico, *Neue Reaktionen des Nitroxyls (Dioxyammoniaks).* Das Nitroxyl, NOH, ist als das Anhydrid des Dioxyammoniaks, $NH(OH)_2$, anzusehen und entsteht daher auch aus Hydroxylamin durch CAROsche S. Die Verb. $NH(OH)_2$ ist wie die entsprechenden C-Verbb., kaum existenzfähig und bildet den Übergang von NH_2OH zu $N(OH)_3$, der salpetrigen Säure. Sie steht auch in ihrem Verhalten zwischen diesen beiden Verbb., reagiert z. B. mit Aldehyden, wahren Nitroverbb., mit Doppelbindungen, sekundären Aminen etc. und auch mit Phenylhydroxylaminen unter B. von *Diazoverbb.* (vgl. S. 321). (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II 67—72. [17/7.*] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

J. A. Le Bel, *Konstitution des Ammoniums.* Die Frage betreffs der gleichen chem. Funktion der 4 H-Atome des Ammoniums hat den Vf. früher zu einer Unters. darüber veranlaßt, ob in den 2 verschiedenen Kristallformen des Chloroplatinats des Trimethylisobutylammoniums eine wahre Isomerie vorliegt. Das Resultat war, daß dies nicht unbedingt der Fall sein muß, sondern daß dieselben ebenso als polymere Formen oder auch als ein Fall von Dimorphismus mit bestimmter Übergangstemperatur betrachtet werden können. Da die Stabilität einer Isomerie um so größer ist, je größer das Volumen der an das N-(bezw. C-)Atom gebundenen Radikale ist, schließt Vf., daß, wenn bei einem Körper von der Zus. $Cl—N{\equiv}(XY_3)$ und mit 2 Kristallformen tatsächlich eine stereochemische Isomerie vorliegt, die

Stabilität der beiden Formen mit Anreicherung der Radikale an C-Atomen zunehmen muſs; ist dies nicht der Fall, so liegt auch keine solche Isomerie vor.

Als Untersuchungsbeispiele wählte Vf. das *Tripropylmethylammoniumchlorid* und das *Tripropyläthylammoniumchlorid*. Die erstere Verb. wird leicht aus Propyljodid und Dipropylamin hergestellt. Bei B. des Chloroplatinats dieser Verb. erhält man zwei verschieden kristallisierte Salze; die erste Form entsteht direkt beim Zusammentreffen des Chlorids der Base mit dem Platinchlorid und ist doppelbrechend (wahrscheinlich klinorhombisch), die andere (Oktaeder) entsteht aus dieser Form, wenn man die Kristalle einen Tag in Berührung mit der Mutterlauge läſst. Ein Dimorphismus ist bei derselben Temperatur und demselben Lösungsmittel ausgeschlossen; es bleiben also noch als mögliche Fälle Polymerie und Isomerie. Das Tripropyläthylammoniumchlorid verhält sich analog, nur daſs hier die Umwandlung des Chloroplatinats in die zweite Form (die hier klinorhombisch ist) bereits in $^1/_4$ Stunde erfolgt. Diese Verminderung der Stabilität bei wachsendem C-Gehalt macht es wahrscheinlich, daſs nicht eine Isomerie, sondern eine Polymerie vorliegt. Man muſs also schlieſsen, daſs die vier Radikale am Ammonium sich in gleicher Stellung befinden; das einfache Ammoniumchlorid hätte hiernach die Form einer regulären Pyramide mit quadratischer Basis (die 4 H als Eckpunkte), dem Cl als Spitze und dem N als Mittelpunkt. Eine mit den Tatsachen im Einklang stehende Vorstellung von der Konstitution der Molekeln kann man sich, wie näher gezeigt wird, auf Grund der Lord KELVINschen Wirbeltheorie der Atome bilden. (Journal de Chimie Physique **2**. 340—46. [21/11. 1903.].) MITTASCH.

E. P. Perman und **G. A. S. Atkinson**, *Zersetzung von Ammoniak durch Hitze*. Da die Zers. von NH_3 unter Druckvermehrung erfolgt, konnte eine manometrische Methode zur Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit benutzt werden. Der NH_3 befand sich in Porzellanröhren, die durch Muffelöfen erhitzt wurden; die Temperatur wurde mittels eines Luftregulators konstant erhalten. Die Konzentration des NH_3 lieſs sich durch Erhitzung auf 1000° feststellen, da bei dieser Temperatur praktisch alles NH_3 zerfällt. Die Geschwindigkeit der Zers. ist abhängig von der Beschaffenheit der Innenwand des Porzellangefäſses; ein mehrfach benutztes Gefäſs ergibt höhere Geschwindigkeiten. Die Temperatur wurde zwischen 677 und 1111° variiert. Der Reaktionsverlauf ist im wesentlichen ein monomolekularer; die Geschwindigkeit wird bedeutend erhöht durch Ggw. von Hg, Fe und Pt. Der Temperatureinfluſs konnte wegen der Veränderlichkeit von Vers. zu Vers. nicht ermittelt werden. Die Resultate der Vff. weisen für die Versuchstemperaturen eher auf eine praktisch vollständige Zers., als auf einen Gleichgewichtszustand bei 98% Zers. hin. (Proc. Royal Soc. London **74**. 110—17. 10/8. [16/6.*].) MITTASCH.

Peter Fireman, *Die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf gewisse Chloride. I. Einwirkung auf Metallchloride*. STOKES (Amer. Chem. J. **19**. 782; C. **98**. I. 13) hat durch Erhitzen von NH_4Cl und PCl_5 in geschlossenen Röhren eine Reihe polymerer Phosphorchloronitride erhalten. Vf. hat die Einw. von NH_4Cl auf Polychloride zum Gegenstand umfassender Unterss. gemacht.

Einwirkung von NH_4Cl auf Antimonpentachlorid. Vf. nahm zunächst an, daſs NH_4Cl auf $SbCl_5$ analog wie auf PCl_5 nach der Gleichung:

$$SbCl_5 + NH_4Cl = SbNCl_2 + 4HCl$$

verlaufen würde. Werden die beiden Salze zusammen erhitzt, so werden erst bei 350° gröſsere Mengen HCl entwickelt, und erst bei 350—400° nimmt die Rk. einen schnelleren Verlauf. Die Menge des entwickelten HCl ist bedeutend geringer, als der obigen Gleichung entspricht. Der Reaktionsverlauf konnte erst nach Beendigung

der Unters. über die Einw. von PH_4J auf $SbCl_5$ (E. u. P. Fireman, Amer. Chem. J. **30**. 116; C. **1903**. II. 702) aufgeklärt werden, und zwar wirkt NH_4Cl, analog wie PH_4J, entsprechend der Gleichung: $3SbCl_5 + 2NH_4Cl = 3SbCl_3 + 8HCl + N_2$ auf $SbCl_5$ ein.

Auf Zinntetrachlorid wirkt NH_4Cl auch bei mehrtägigem Erhitzen auf 400° nicht ein. Bei 18-stündigem Erhitzen von Titantetrachlorid und NH_4Cl auf 400—410° findet B. eines Doppelsalzes, aber keine Gasabspaltung statt. $SnCl_4$ und $TiCl_4$ dissociieren auch bei hoher Temperatur nicht. Aus der Beständigkeit dieser Chloride gegen die Einw. von NH_4Cl schlofs Vf., dafs die Einw. von NH_4Cl auf $SbCl_5$ nicht in einer direkten Reduktion des letzteren durch das erstere bestände, sondern dafs primär bei der Dissociation von $SbCl_5$ frei werdendes Cl_2 auf NH_4Cl einwirke. Dieser Annahme gemäfs reagiert NH_4Cl mit den dissociierenden Chloriden $FeCl_3$ und $CuCl_2$ entsprechend den Gleichungen:

$$3FeCl_3 + NH_4Cl = 3FeCl_2 + 4HCl + N$$
$$3CuCl_2 + NH_4Cl = 3CuCl + 4HCl + N,$$

während beim Erhitzen von NH_4Cl mit dem nicht dissociierenden $HgCl_2$ wiederum nur B. eines Doppelsalzes erfolgt. Es scheint demnach eine Regel von allgemeiner Gültigkeit zu sein, dafs nur solche Metallchloride beim Erhitzen mit NH_4Cl im geschlossenen Rohr zu niedrigeren Chloriden reduziert werden, die mehr oder weniger leicht dissociiert werden. Die von Moissan (Ann. Chim. Phys. [5] **25**. 401) durchgeführte Reduktion des Chromichlorids zu Chromochlorid durch Erhitzen im NH_4Cl-Dampf entspricht ebenfalls dieser Regel, Chromichlorid dissociiert beim Erhitzen. Vf. ist mit Verss. über die Einw. von NH_4Cl auf nichtmetallische Chloride (C, Si, S) beschäftigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 741—47. Juli. [17/5.].) Alexander.

Sir James Dewar, *Absorption von Gasen in Holzkohle.* (Proc. Royal Soc. London **74**. 122—27. 10/8. — C. **1904**. II. 637.) Mittasch.

Sir James Dewar, *Abscheidung der flüchtigsten Gase aus der Luft ohne Verflüssigung.* Die Abscheidung der Gase *Helium* und *Neon*, die Vf. früher mittels kontinuierlicher Verflüssigung der atmosphärischen Luft und partieller Verdampfung ausgeführt hat, gelingt auch mit Anwendung von Holzkohle als Absorptionsmittel für die anderen Gase (s. vorst. Ref.). Wird eine Entladungsröhre mit einem Holzkohlenbehälter verbunden und dieser in fl. Luft getaucht, so werden die im Rohre enthaltenen Gase so stark absorbiert, dafs die Entladung in das Phosphoreszenzstadium tritt. Eine Ausnahme bilden die leichtflüchtigen Gase He u. Ne; besonders das erstere wird sehr wenig absorbiert. Eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Röhre zeigt bei dieser Behandlung die F-Linie des H_2 und die gelbe Neonlinie. Um auch die He-Linien zum Erscheinen zu bringen, ist es notwendig, das Luftvolumen durch Anbringung mehrerer Holzkohlenbehälter zu vergröfsern. Der spektroskopische Nachweis für He ist ebenso scharf wie für Ne; $^1/_{50\,000}$ des Gesamtgasvolumens kann noch nachgewiesen werden. Da 40—50 g Holzkohle 5—6 l Luft bei —185° absorbieren, ist es leicht, beträchtliche Mengen der seltenen Gase für die spektroskopische Prüfung zu bekommen. Bei der Unters. der Gase von „Bath Springs" wurde in analoger Weise He und Ne nachgewiesen, in den von Fergusonit beim Erhitzen abgegebenen Gasen H u. He. (Proc. Royal Soc. London **74**. 127—31. 10/8. [16/6.*].) Mittasch.

L. Spiegel, *Über anormal zusammengesetzten Borax (Natriumtriborat).* Bei Titrationsverss. von Borax mit p-Nitrophenol als Indikator traf Vf. einen Borax an,

der stets nur $^3/_4$ der berechneten H_2SO_4-Menge zur Neutralisation verbrauchte. Dieser Borax hatte die Zus. $Na_2B_8O_{10}$ und stellte ein bisher unbekanntes Triborat dar. Durch Verss. wurde festgestellt, daſs Natriumtriborat unter Umständen aus wss. Lagg., welche überschüssige Borsäure neben Diborat enthalten, auskristallisieren kann. Das Vorkommen von Triborat ist praktisch deshalb beachtenswert, weil es zu irrigen Schlüssen Anlaſs geben kann, wenn z. B. bei einer Analyse aus dem Gehalte an Borsäure ein Rückschluſs auf die Menge des vorhandenen Natriumborats gezogen wird. (Chem.-Ztg. **28**. 750—51. 10/8. Berlin. Chem. Abteilung des pharmakologischen Instituts der Univ. Berlin.) Woy.

W. A. Hollis, *Passivität von Metallen in Beziehung zu Zeit und Temperatur.* (Vgl. Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 253; C. **1904**. I. 1060.) Beobachtungen an verschiedenen Metallen haben zu der Vermutung geführt, daſs das passive Verhalten derselben gegen rauchende HNO_3 einen relativen Zustand darstellt, der eine Funktion der Struktur der Metalle, der Zeit und der Temperatur ist. Zu den in dieser Richtung angestellten Verss. wurde Blech von Fe, Ni, Co und Cu verwendet. Es stellte sich heraus, daſs jedes der Metalle einen kritischen Temperaturpunkt hat, oberhalb dessen die Passivität schwindet. Der Übergang ist im allgemeinen ein plötzlicher. Der kritische Punkt liegt für Fe nahe 100°, Co bei 10°, Ni ca. 80° (verschiedene Proben verhielten sich abweichend) mit mehr allmählichem Übergang; Cu etwas oberhalb 10°. Als passiv wird das Metall dann definiert, wenn beim Zusammenbringen mit rauchender HNO_3 nach 10 Sekunden keine sichtbare Auflösung begonnen hat. Unmittelbar unter dem kritischen Punkte liegt eine Temperaturzone von ca. 10°, wo je nach äuſseren Umständen dasselbe Metall sich passiv verhält oder nicht. So kann man Eisenblech mit HNO_3 bis über 90° erwärmen, ehe die Passivität aufgehoben wird, während, wenn Blech und S. vor dem Zusammenbringen für sich allein erhitzt worden sind, schon bei 75° eine heftige Gasentw. einsetzt. Die Lage der kritischen Temperatur wird auch durch die Reinheit des Metalls beeinfluſst. (Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. 462—65. 19/8. [8/4.].) Mittasch.

Wilhelm Kettembeil und **C. F. Carrier jun.**, *Alkalichloridelektrolyse unter Benutzung von Eisenblechen, die mit Quecksilber berieselt werden.* I. **Kettembeil** prüft ein Patent von Gurwitsch-Kiew (DRP. 145749) nach, das die Anwendung von Hg-Elektroden bei minimalem Hg-Verbrauch zum Gegenstand hat. Das Amalgam, das aus feinen, ca. 1 cm voneinander entfernten Öffnungen austritt, breitet sich auf der Fe-Kathode stark aus; um das Wachsen der Oberflächenspannung durch den Stromdurchgang zu paralysieren, werden die Fe-Bleche mit Reifen versehen. Die Bewegungsart des Hg und des Elektrolyten muſs von groſsem Einfluſs auf die Ausbeute sein. Vf. stellt sich aus einer Reihe von groſsen Nadeln eine ähnliche Elektrode her, die unten in Chlf. taucht, das das herabflieſsende Amalgam vor der Einw. des Elektrolyten schützt. Die Elektrode läſst sich schwer amalgamieren und muſs stets unter Strom aufbewahrt werden. Etwas Amalgam wird unter dem Chlf. von mitgerissenem Elektrolyten zers., doch wird der Hauptverlust durch eine durch die Bewegung des Hg erzeugte Wirbelbewegung des Elektrolyten erzeugt, die stets neue Lsg. mit dem Amalgam in Berührung bringt; das stört namentlich beim Arbeiten ohne Diaphragma. Ohne solches ist die Ausbeute bei einer kathodischen Stromdichte von 0,39 Amp. pro qcm und mehr nur 50%, mit Diaphragma nicht über 85%, während sie bei geringer Stromdichte noch kleiner ist. Bei langsamer Berieselung nehmen die Ausbeuten etwas ab. Ni-Elektroden geben keine bessere Ausbeute als Fe-Kathoden, trotzdem die Überspannung des Hg an Ni gröſser ist als an Fe.

II. **Carrier** stellt sich eine andere, der Patentvorschrift besser entsprechende

geriefte Fe-Platte dar. Die Ausbeute steigt bis auf 90% (0,34—0,50 Amp. pro qcm Stromdichte), ohne Diaphragma ca. 20% weniger. Gröfsere Stromdichte erhöht die Temperatur der Lsg. zu stark. Ohne Diaphragma kann nur dann eine gute Ausbeute erzielt werden, wenn die Hg-Oberfläche im Zustande der Ruhe oder in langsamer u. gleichmäfsiger Bewegung ist. Die Bewegung der Lsg. ist von geringerem Einflufs. Der Vf. hält das Patent für wenig geeignet zum praktischen Arbeiten. (Z. f. Elektrochemie **10**. 561—68. 5/8. [27/6.] Karlsruhe. Techn. Hochsch. Inst. f. phys. Ch. u. Elektroch.) W. A. Roth-Berlin.

M. Le Blanc und **C. F. Carrier jun.**, *Darstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat.* Ein in Frankreich benutztes, dem Castnerschen Prozefs ähnliches Verf. zur Na-Darst. wird nachgeprüft (U. S. P. 663719). Die Temperatur zwischen den Elektroden soll 550° sein, bei der die Elektrolytmischung leicht fl. ist. Die Ausbeute soll ca. 40% sein. Es scheint, dafs sich das Carbonat gar nicht an der Zers. beteiligt, sonst müfste die Ausbeute gröfser, und die Temperatur höher sein. Versa. mit verschiedenen $NaOH$-Na_2CO_3-Gemischen zeigen, dafs sich in den Anodengasen nie CO_2 befindet; auch beim Durchleiten von „CO_2-freier" Luft läfst sich kaum CO_2 nachweisen. Der Carbonatgehalt steigt in den Versa. bis 66%, die Stromdichte bis 2,5 Amp. pro qcm. Die Versuchstemperaturen liegen je nach der Zus. des Gemisches zwischen 260 und 630°. Das Verf. ist nach der Ansicht der Vff. ein verschlechtertes Castnersches Verf., das in der angegebenen Form unbrauchbar ist. Elektrolysiert man Na_2CO_3-Lsg. bei Ggw. von NaOH, so tritt bei ca. 90° und 0,6 Amp. pro qcm kein CO_2 auf, bis alle NaOH abgesättigt ist. (Z. f. Elektrochemie **10**. 568—72. 5/8. [15/7.] Karlsruhe. Techn. Hochsch. Inst. f. phys. Ch. u. Elektroch.) W. A. Roth-Berlin.

F. M. Mc Clenahan, *Konstitution des wasserhaltigen Thalliumchlorids.* Zur Aufklärung dieser Konstitution wurde die Entwässerung des Salzes $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ in trockener Luft und in einer HCl-Atmosphäre untersucht. Unterhalb 100° nimmt das Chloridhydrat zunächst in gewissem Umfange HCl auf, indem sich offenbar eine Thalliumchlorwasserstoffsäure, $TlCl_3 \cdot 3H_2O \cdot HCl$, bildet. Unterhalb 50° ist der Verlust an W. in einer HCl-Atmosphäre nur gering. Die Stufenfolge der Entwässerung wird durch folgendes Schema wiedergegeben:

In Luft:	In HCl:
$TlCl_3 \cdot H_2O \cdot H_2O \cdot 2H_2O$	$TlCl_3 \cdot H_2O \cdot H_2O \cdot 2H_2O$
$TlCl_3 \cdot H_2O \cdot H_2O$	$TlCl_3 \cdot H_2O \cdot HCl \cdot 2H_2O$
$TlCl_3 \cdot H_2O$	$TlCl_3 \cdot H_2O$
$TlCl_3$	$TlCl_3$

Die obige Schreibweise soll andeuten, dafs das W. im Tetrahydrat in dreifach verschiedener Weise gebunden ist. Die Beobachtungen stimmen mit den Resultaten von Gooch und Mc Clenahan über Entwässerung verschiedener anderer Chloridhydrate (s. Am. J. Science, Silliman [4] **17**. 365; C. **1904**. I. 1636) überein und lassen sich durch bestimmte (im Original enthaltene) Strukturformeln unter der Cushmanschen Annahme von vierwertigem O gut darstellen. (Am. J. Science, Silliman [4] **18**. 104—12. August. Yale Univ. Kent Chem. Lab.) Mittasch.

Charles Lathrop Parsons, *Eine Revision des Atomgewichts des Berylliums.* Alle bisherigen Unterss. über das Atomgewicht des Berylliums beruhen auf der Analyse des wasserhaltigen Berylliumsulfats, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, ausgenommen eine Best. von Debray, der das Ammoniumberylliumoxalat, $Be(NH_4)_2(C_2O_4)_2$, benutzte. Vf. hat neue Bestst. des Atomgewichts ausgeführt, zu denen zwei seit den letzten Bestst.

von KRÜSS und MORAHT (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2532; C. **90**. II. 734) neu entdeckte, wasserfreie Salze, und zwar das Berylliumacetonylacetonat, $Be(C_5H_7O_2)_2$ (COMBES, C. r. d. l'Acad. des sciences **119**. 1221; C. **95**. I. 320), und das basische Berylliumacetat, $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$ (URBAIN u. LACOMBE, C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 772; C. **1902**. I. 97), benutzt wurden.

Als Ausgangsmaterial verwendete Vf. Beryll von Grafton, New-Hampshire, und KAHLBAUMsches „Berylliumhydrat". Nach vielen Verss. erwies sich das folgende Verf. als das geeignetste zur Zers. des Berylls. Das gepulverte Mineral wurde in einem Battaseatiegel mit Natrium-Kaliumcarbonat geschmolzen, die pulverisierte Schmelze mit W. gewaschen, noch feucht mit W. bedeckt und mit konz. H_2SO_4 im Überschufs versetzt, wodurch eine dichte M. ausfiel, die getrocknet und auf dem Sandbade erhitzt wurde, um SiO_2 unl. zu machen. Das so erhaltene, fast weifse Pulver wurde in h. W. gelöst, die Lsg. mit K_2SO_4 versetzt, worauf der gröfste Teil des Al als Alaun auskristallisiert. Die Mutterlauge wurde mit $KClO_3$ oxydiert und vorsichtig mit kleinen Mengen Na_2CO_3 versetzt, bis die nach jedem Zusatz aufgekochte Lsg. nach dem Filtrieren farblos war. Aus der filtrierten Lsg. wurde Be durch Na_2CO_3, unter Vermeidung eines Überschusses, als basisches Carbonat gefällt und der Nd. nach dem Auswaschen der Na-Salze in überschüssiger H_2SO_4 gelöst. Das beim Verdampfen auskristallisierende $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ wurde zweimal aus reinem W. umkristallisiert, wieder in W. gelöst, aus der Lsg. $Be(OH)_2$ durch NH_3 ausgefällt, abfiltriert u. durch Auswaschen zum gröfsten Teil von $(NH_4)_2SO_4$ befreit. $Be(OH)_2$ wurde in ein grofses Gefäfs übertragen, mit verd. NH_3 bedeckt und CO_2 eingeleitet, bis fast Sättigung eingetreten war. Dann wurde noch mehr NH_3 zugesetzt und unter zeitweisem Schütteln an einem warmen Orte stehen gelassen. Die von etwas ungel. Aluminiumhydroxyd abfiltrierte Fl. wurde sodann mit überschüssigem Ammoniumsulfid behandelt, wobei eine geringe Menge eines schwarzen Nd. ausfiel. Nach einigen Tagen wurde filtriert und die Lsg. unter ständigem Rühren gekocht, bis sich nur noch wenig NH_3 entwickelte. Das dabei ausfallende basische Carbonat hat keine konstante Zus. Es wurde zweimal in reiner H_2SO_4 gelöst und in der gleichen Weise wieder in das Carbonat verwandelt. Das KAHLBAUMsche „Berylliumhydrat" wurde ebenfalls in der beschriebenen Weise dreimal als basisches Carbonat gefällt. Das so erhaltene reine Carbonat diente zur Darst. der Salze für die Atomgewichtsbestst.

Der aus der Ammoniumcarbonatlsg. durch Ammoniumsulfid gefällte schwarze Nd. hat durch die Mitteilung von KRÜSS und MORAHT (l. c.), dafs er ein weifses Hydroxyd gäbe und deshalb kein Fe sein könne, besonderes Interesse erregt. Vf. hat während 3 Jahren ca. 1 g dieses Nd. gesammelt. Bei der Analyse ergab sich, dafs er hauptsächlich aus ZnS und etwas FeS bestand. Aus einigen Kilogrammen Beryll wurden über 0,5 g reines ZnO abgeschieden.

Berylliumsulfat. Vf. zeigt, dafs es nicht möglich ist, das Tetrahydrat über P_2O_5 zu trocknen. WEEREN (Z. f. anorg. Ch. **15**. 18) fand, dafs $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ bei 35° $^1/_2$ seines W. verliert, während das Dihydrat, das für gewöhnliche Zwecke bei 100° stabil ist, sehr langsam sein Kristallw. abgibt. Aus dem Gewicht des angewandten $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ und dem Gewicht des daraus entstandenen $BeSO_4 \cdot 2H_2O$ konnte Vf. nie das gleiche Äquivalent erhalten. Aus den Analysen der Sulfate ergaben sich Atomgewichte von 9,18—9,36, die Vf. für unzuverlässig hält.

Berylliumacetonylacetonat. Basisches Berylliumcarbonat wurde sorgfältig mit NH_3-freiem W. gewaschen, bis es keine Sulfate mehr enthielt, und noch feucht mit frisch destilliertem KAHLBAUMschen Acetylaceton behandelt. Es entweicht langsam CO_2, und Berylliumacetonylacetonat bleibt zurück, das mit reinem W. gewaschen und dann dreimal aus frisch destilliertem absol. A. kristallisiert wurde. Die gepulverten Kristalle wurden mehrere Stunden lang im Luftbade getrocknet

und aus Jenaer Glasgefäßen bei 230° wiederholt sublimiert. Das Acetonylacetonat wurde im Platintiegel mit frisch destillierter reiner HNO_3 versetzt, die Lsg. mit dem doppelten Volumen W. verdünnt und bis zur vollkommenen Verdampfung des Acetonylacetons auf nicht mehr als 50° (24—48 Stunden lang) unter wiederholtem Zusatz von W. erwärmt. Dann wurde 48 Stunden lang auf 100°, mehrere Stunden lang auf 175° und schließlich zur vollkommenen Zers. der Nitrate langsam auf dem Bunsenbrenner erhitzt. Tiegel und Inhalt wurden dann in einen zweiten Platintiegel gestellt und bis zur Gewichtskonstanz über dem Gebläse auf helle Rotglut erhitzt. D_4. des Berylliumacetonylacetonats wurde zu 1,168 ermittelt.

Basisches Berylliumacetat. Das reine, basische Carbonat wurde in überschüssigem, rückstandslos verdampfendem, frisch destilliertem KAHLBAUMschen Eisessig gel. u. die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle wiederholt aus Eg. umkristallisiert. Das basische Acetat wurde bei 150° getrocknet und zweimal aus Jenaer Glas bei 250 mm Druck in einem H_2O- und CO_2-freien Luftstrome sublimiert. Temperatur des Bades 290°. D_4. = 1,362. Das basische Acetat wurde in fast derselben Weise wie das Acetonylacetonat in BeO übergeführt. Anfangs wurde auf 73° erwärmt und die Verdampfung unter Zusatz von konz. HNO_3 zweimal wiederholt. Betreffs der bei den Wägungen getroffenen Vorsichtsmaßregeln und der angebrachten Korrekturen sei auf das Original verwiesen. Als Atomgewicht wurde gefunden im Mittel von 7 Analysen des Acetonylacetonats (O = 16, H = 1,008, C = 12,01) 9,113 ± 0,0059 (Maximum 9,142, Minimum 9,081), im Mittel von 9 Analysen des basischen Acetats 9,113 ± 0,0033 (Maximum 9,139, Minimum 9,097). Mittel: Be = **9,113 ± 0,0043**. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 721—40 u. Z. f. anorg. Ch. **40**. 400—22. Juli. Durham. N. H. New-Hampshire College.) ALEXANDER.

L. Friderich, Ed. Mallet u. Ph. A. Guye, *Die gleichseitige Darstellung von Alkalichloraten und Zinkchlorid nach dem Verfahren von K. J. Bayer.* Das in dem englischen Patent 17978 (1894) beschriebene Verf. beruht auf folgendem Prinzip: Wenn man Zinkoxyd in wss. Suspension mit einem Chlorstrom behandelt und die erhaltene Lsg. mit einem Alkalichlorid erhitzt, oder wenn man direkt in einer Alkalichloridlsg. suspendiertes Zinkoxyd mit einem Chlorstrom behandelt u. danach die Fl. erhitzt, so erhält man ein Lösungsgemisch aus Alkalichlorat u. Zinkchlorid: $3ZnO + NaCl + 3Cl_2 + Wasser = 3ZnCl_2 + NaClO_3 + Wasser$. Die Vff. haben das BAYERsche Verf. näher untersucht, und zwar in Bezug auf den chemischen Vorgang, die Abscheidung des Alkalichlorats und des Zinkchlorids, und endlich die Reinigung der Rohprodukte.

Wenn man eine NaCl-Lsg., welche Zinkoxyd suspendiert enthält, mit einem Chlorstrom behandelt, so beobachtet man folgende Erscheinungen: Die Fl. wird allmählich infolge der B. von Zinkoxychlorid dick, darauf wird sie wieder flüssiger, und schließlich erhält man eine gelbe Lsg., welche nur einige Körnchen Zinkoxyd ungelöst enthält. Die durch Glaswolle filtrierte Fl. trübt sich beim Stehen u. setzt einen Nd. ab, während sich Chlor entwickelt. Dieses war nicht etwa in der Fl. gel., sondern es rührt von einer chemischen Zers. her. Man beobachtet dieselben Erscheinungen, wenn man die Fl. mit einem Luftstrom behandelt hat. Die Gelbfärbung geht in die Violettfärbung der Eau-de-Javellelsg. über, und die Oberfläche der Fl. überzieht sich mit Zinkoxyd. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entfärbt sich die Lsg. allmählich ganz, das Oxyd löst sich wieder, u. man erhält eine Lsg., welche nur noch Natriumchlorat und Zinkchlorid enthält. Nach Ansicht der Vff. spielen sich folgende drei Rkk. ab:

a) $3ZnO + 6Cl + NaCl = 3ZnCl_2 + NaClO_3$
b) $2ZnO + 4Cl = Zn(OCl)_2 + ZnCl_2$
c) $Zn(OCl)_2 + H_2O = ZnO + 2HOCl$.

Beim Erhitzen der Fl. zers. sich die freie unterchlorige S., und zwar bei Anwesenheit eines Überschusses an NaCl unter Oxydation des letzteren zu Chlorat, bei Abwesenheit überschüssigen Kochsalzes dagegen unter Zerfall in W. u. Chlor. Es ist deshalb vorteilhaft, einen Überschuſs an Alkalichlorid anzuwenden. Die Chlorierung wird am besten bei 40—50° ausgeführt. Alle Fremdsubstanzen, welche das Zink begleiten, gehen nicht in die Lsg. von Chlorat und $ZnCl_2$, wenn man dafür Sorge trägt, die Chlorierung vor der Auflösung der letzten Spuren des Zinkoxyds anzuhalten.

Zur Abscheidung der Reaktionsprodd. wird die Fl. unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade konzentriert. Das Chlorat kann bis auf einen Verlust von ca. 4% zur Ausscheidung gebracht werden. Man erhält dasselbe durch eine einzige Umkristallisation rein, wenn man die Vorsicht anwendet, die Rohkristalle mit der Mutterlauge einer früheren Kristallisation zu waschen. Um das in der Mutterlauge verbliebene Zinkchlorid frei von Chlorat zu erhalten, muſs die von letzterem anwesende geringe Menge zerstört werden. Dies geschieht durch Behandlung mit Salzsäure, wobei Chloroxyde gebildet werden, oder durch Erhitzen mit etwas Zink. Durch Konzentration der Lsg. erhält man geschmolzenes Zinkchlorid. Man kann das Chlorat auch durch Ferrohydroxyd oder Ferrocarbonat unschädlich machen, die man in Form eines Gemisches von Ferrosulfat und Kalk oder Calcinmcarbonat anwendet. (Chem.-Ztg. **28**. 763—65. 13/8.) PRAGER.

John Trowbridge u. **William Rollins**, *Radium und die Elektronentheorie.* Die nach der Elektronentheorie bestehende Analogie zwischen der Elektrizitätsleitung in Gasen u. in Metallen hat die Frage angeregt, ob strahlende Energie, die ein Metall durchsetzt, dessen Leitfähigkeit verändert. Die Verss. wurden mit einem Al-Draht ausgeführt, der über ein Bleistück gewickelt wurde, so daſs die eine oder die andere Seite der Strahlung von $RaBr_2$ ausgesetzt werden konnte. Es stellte sich heraus, daſs diese Bestrahlung keine augenblickliche Änderung der Leitfähigkeit hervorbringt; eine nach längerer Zeit auftretende ist jedenfalls auf geringe Temperaturerhöhung zurückzuführen. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **18**. 77—79. Juli. HARVARD Univ. JEFFERSON Phys. Lab.) MITTASCH.

Bertram B. Boltwood, *Verhältnis des Radiums zum Uran in gewissen Mineralien.* Vf. gibt eine nähere Beschreibung der Versuchsanordnung, welche zu dem bereits früher (s. S. 88) veröffentlichten Resultat geführt hat. Die quantitative Best. des Ra gründete sich auf die elektrische Messung der Emanation, die von einer bestimmten Menge des Minerals nach erfolgter Auflösung in bestimmter Zeit (nach Ablauf der Anfangsperiode) an ein abgeschlossenes Luftvolumen abgegeben wird. Uraninit wurde mit starker HCl und etwas HNO_3 aufgel., Gummit u. Uranophan mit HCl, Carnotit mit verd. HNO_3 (1 : 1) und Samarskit (in fein verteiltem Zustande) durch konz. H_2SO_4. In einigen Fällen, wo anfangs keine strenge Proportionalität zwischen U- u. Ra-Gehalt hervortrat, wurde durch besondere Verss. wahrscheinlich gemacht, daſs diese Abweichung durch die Abscheidung gallertartiger Kieselsäure verursacht war. (Am. J. Science, SILLIMAN [4] **18**. 97—103. August. [29/6.] New-Haven. Conn.) MITTASCH.

H. Pélabon, *Über die Gemische gewisser Sulfide und Selenide mit den entsprechenden Metallen.* Wismutsulfid (siehe C. r. d. l'Acad. des sciences **137**. 649; C. **1903**. II. 1267). — Wismutselenid: Das *Wismutselenür*, BiSe, besitzt ebenfalls die Eigenschaft, sich in fl. Zustande mit überschüssigem Bi zu mischen. Der Punkt der beginnenden Erstarrung ist bei Gemischen, welche weniger als 7% Se enthalten, schwer zu bestimmen. Der Endpunkt der Erstarrung liegt nahe beim F.

des Bi. Die Schmelzkurve besteht aus 3 Geraden, *A B*, *B C* und *C D*. Die beiden Abschnitte *A B* und *B C* schneiden sich in einem Punkt, welcher der Zus. Bi_2Se entspricht; Punkt *C* liegt in der Nähe des F. des BiSe 625°. — Erhitzt man das BiSe im Rohr in Ggw. von Se, so wird letzteres bis zum Bi_2Se_3, E. gegen 717°, absorbiert. Das Bi_2Se_3 beginnt bei seinem F. Se zu verlieren. — Man kann nicht sagen, daſs der Körper von der Zus. Bi_2Se eine Verb. sei, denn das Gemisch besitzt noch einen Enderstarrungspunkt von annähernd 265°, dem F. des Bi. Für Gemische, welche mehr Se als BiSe enthalten, liegt der Enderstarrungspunkt sehr wenig unterhalb 625°.

Antimonsulfid (siehe C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 277; C. **1904**. I. 706). — Antimonselenid, Se u. Sb vereinigen sich bei einer Temperatur von annähernd 450°, ohne daſs, wie im vorhergehenden Falle, sich zwei scharf getrennte Schichten bilden. In bezug auf die Schmelzbarkeit verhält sich dieses System genau wie das System Sb—Sb_2S_3; die Resultate treten hier sogar noch schärfer zutage. — Die Schmelzkurven der Gemische von S u. Se mit Sb zeigen untereinander sehr groſse Analogien, gerade so wie diejenigen der Gemische von S und Se mit Bi. (Journal de Chimie Physique **2**. 321—39.) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

W. R. Lang und **C. M. Carson**, *Einige Verbindungen des Chromchlorids mit substituierten Ammoniaken.* (Vgl. LANG u. CARSON und LANG u. JOLIFFE, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 414 u. 417; C. **1904**. I. 1474 u. 1475.) *Äthylamin* wirkt auf Chromichlorid bei Temperaturen zwischen 0 u. 18° unter B. eines dunkelroten Pulvers ein, dessen Zus. der Formel $Cr_2Cl_6 \cdot 10C_2H_5NH_2 \cdot 2H_2O$ entspricht. Wird das rote Pulver auf 60° erhitzt und mit W. extrahiert, so scheiden sich aus der wss. Lsg. Kristalle von der Zus. $Cr_2Cl_6 \cdot 8C_2H_5NH_2$ aus. — Di- und Trimethylamin, sowie Di- u. Triäthylamin wirken auf Chromchlorid nicht ein. — *Äthylendiamin* wirkt bei 0—18° energisch unter starker Wärmeentw. ein. Es entsteht ein dunkelrotes Pulver, das, in W. gel. und spontan an der Luft verdunstet, dunkelrote Kristalle bildet, deren Zus. der Formel $Cr_2Cl_6 \cdot 8C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ entspricht. — Anilin, Methylanilin u. Dimethylanilin wirken weder bei 0°, noch beim Kp. der Basen auf Cr_2Cl_6 ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 758—59. Juli. [18/4.] Chem. Lab. Univ. of Toronto.) ALEXANDER.

B. Moritz, *Über Antimondoppellaktate.* Von der amerikanischen Patentschrift Nr. 341294 von WHAITE aus dem Jahre 1886 ausgehend, bespricht Vf. die Entw. der Herst. von Sb-Doppellaktaten, die von JORDIS (Z. f. angew. Ch. **17**. 330; C. **1904**. I. 1128) nicht richtig dargestellt wird. Vf. wendet die Ergebnisse der Arbeit von BODLÄNDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 3933) auf die Auflösung des metallischen Sb in den SS. R — $C<^{COOH}_{OH}$ unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs an. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1143—48. 5/8. [13/5.].) WOY.

L. Vanzetti, *Elektrolyse von dicarboxylierten organischen Säuren: Glutarsäure.* Die *Glutarsäure* liefert bei der Elektrolyse, wie zu erwarten war, kein Trimethylen, sondern statt dessen *Propylen*, $CH_3CH:CH_2$. Dagegen dürfte wohl bei den stabileren Pentamethylenderivaten die B. von Cyklo-KW-stoffen zu erwarten sein, worüber weitere Unterss. folgen sollen.

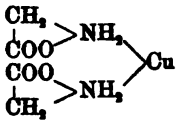
Experimenteller Teil. Die *Glutarsäure* (vgl. Vf. und COPPADORO, Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 209; C. **1903**. II. 1053) wird, in ihr neutrales

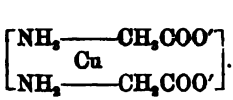
K-Salz verwandelt, in 20%ig. Lsg. in einer Glasepouvette, die die zwei Elektroden, ein Thermometer und Zuleitungsröhren von CO_2, bezw. Ableitungsröhren der Zers.-Gase trägt, mit 10 Volt u. 2—2½ Amp. bei einer konstant gehaltenen Temperatur von —5 bis +5° elektrolysiert. Zuerst wird die Luft aus dem App. mittels CO_2 verdrängt u. das sich entwickelnde Gas im Gasometer aufgefangen. Die Analyse geschah nach HEMPEL, die Best. der ungesättigten KW-stoffe durch gesättigtes Bromwasser, des O durch Alkalihydrosulfit u. des CO durch Cuprochloridlsg. Das Bromid erwies sich als *Propylendibromid*, $C_3H_6Br_2$, Kp. 141—142°; die Ggw. von Trimethylen unter den Zers.-Prodd. bei der Elektrolyse von glutarsaurem Kalium ist unter den angegebenen Bedingungen ausgeschlossen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 112—20. [17/7.*] Mailand. Organ. chem. Lab. Höhere Agrikulturschule.) ROTH-Breslau.

S. Condelli, *Über die Spaltung der racemischen Weinsäure durch Aspergillus niger*. Im Anschluſs an frühere Unterss. (vgl. ULPIANI und Vf., Gaz chim. ital. **30**. I. 344; C. **1900**. I. 1230) hat Vf. den Einfluſs der Temperatur auf die Spaltung der r-Weinsäure näher zu bestimmen gesucht. Vf. fand, daſs die Zerstörung der r-Weinsäure im ganzen durch Aspergillus niger am gröſsten bei 35° ist. Die d-Weinsäure wird etwas mehr bei niederer Temperatur, die l. mehr bei höherer Temperatur zerstört. Im allgemeinen wird nach und gleichzeitig mit dem einen Enantiomorphen auch der andere mehr oder weniger energisch je nach der Temperatur zerstört. Wahrscheinlich wird die l- allmählich in die d-Form, wenn die Menge der letzteren abzunehmen beginnt, durch einen noch unbekannten Vorgang übergeführt. Die beiden enantiomorphen Formen verhalten sich eben verschieden, indem die eine d-Form jederzeit den Pilzen zugänglich ist, die andere l-Form erst von den erstarkten Pilzformen umgewandelt, bezw. angegriffen wird. (Gaz. chim. ital. **34**. II. 86—96. 25/7. [10/4.] Rom. Chem. Inst.) ROTH-Breslau.

G. Bruni u. **C. Fornara**, *Über die Kupfer- und Nickelsalze einiger Aminosäuren*. Während die meisten Kupfersalze hell- bis grünblau sind, zeigen die entsprechenden Salze von den Aminosäuren eine ziemlich tiefviolette Färbung, ähnlich den Cupriammoniumsalzen. Vff. unternahmen es, einen Grund hierfür zu finden und die Konstitution dieser Salze aufzuklären. I. Kupfersalze. Die Salze von *Glykokoll*, *α-Alanin*, *α-Aminoisobuttersäure*, *Leucin*, *Aspartsäure* und *Asparagin* lassen sich am bequemsten nach der Methode von HEINTZ (LIEBIGs Ann. **198**. 49) aus der betreffenden Aminosäure auf Zusatz eines Breies von $BaSO_4$ und Kupferhydrat gewinnen; die Salze der *3-Aminobensoesäuren* sind auch nach anderen Methoden erhältlich. Die letztgenannten Salze sind grün, u. nimmt die Intensität ihrer Färbung vom o- zum p-Derivat zu. Das *Kupferaspartat* ist blau bis violett, die Salze der anderen aliphatischen α-Aminosäuren zeigen eine Violettfärbung, die auf Zusatz von wss. NH_3 sich kaum ändert. Auch in den anderen Eigenschaften ähneln diese Salze den Cupriammoniumverbb.; so geben sie mit KOH, Na_2CO_3, KCNS keine Ndd. Mit H_2S und Alkalisulfiden fällt das Sulfid, aber unvollständig, aus, mit KCN tritt Entfärbung der Lsg. ein. Aus diesen Rkk. — näher untersucht wurden die Cu-Salze von *Glykokoll* und *Alanin*, $(C_2H_4O_2N)_2Cu + H_2O$ und $(C_3H_6O_2N)_2Cu + H_2O$, — geht hervor, daſs sich in den Lsgg. dieser Salze Cu-Ionen nur in geringer Konzentration befinden. — II. Nickelsalze. Dieselben wurden nach HEINTZ (s. o.) aus der Lsg. der Aminosäure auf Zusatz eines Breies von Nickelhydrat und $BaSO_4$ gewonnen. *Ni-Aminoacetat*, $(C_2H_4O_2N)_2Ni + 2H_2O$, feine, blaue Kristalle, zl. in W.; sehr ähnlich ist das *Ni-α-aminopropionat*, $(C_3H_6O_2N)_2Ni + 4H_2O$. Die entsprechenden Salze der *o-*, *p-*, *m-Aminobensoesäuren* ähneln den gewöhnlichen grünen Nickelsalzen und sind unl. in W. Das grüne *Ni-Aspartat* ist zl. in W., das *Ni-*

Asparaginsalz ist hellblau im festen Zustande, dunkelblau in konz. Lsg. und entspricht in seinem Verhalten mehr dem der Metallammoniumverbb. Im allgemeinen scheint in den Lsgg. dieser Nickelmetallsalze eine gröfsere Konzentrierung des Metallions zu sein als in den Lsgg. der entsprechenden Kupfersalze. Damit diese Salze das Verhalten der Metallammoniumverbb. zeigen, scheint erforderlich zu sein, dafs die NH_2-Gruppe in der Aminosäure in α-Stellung stehe. Statt der n. Konstitution, $(NH_2CH_2COO)_2Me$, die den Cu- und Ni-Salzen von z. B. Glykokoll und Alanin vielleicht im wasserfreien Zustande zukommt, besitzen diese Salze wohl eine Struktur im Sinne der Formeln I. oder II.:

I. 

II. 

Weitere Unterss. sollen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 26 bis 30. 3/7. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Arnaldo Piutti, *Über die Dichte des Asparagins.* Nach früheren Unterss. (Gaz. chim. ital. **18**. 477 [1888]) zeigten die beiden *aktiven β-Asparagine* verschiedene D. Vf. hat die Best. der D. nach der Suspensionsmethode auf Grund der Studien von RETGERS wieder aufgenommen, in einem besonders konstruierten App. von G. ABATI (Bezugsquelle desselben: Dr. PETERS und ROST-Berlin) die höchst sorgfältig ausgesuchten Kristalle der beiden optischaktiven β-Asparagine in einem Gemisch von Bromoform und Toluol geschieden und die D. dieser Fll. im Piknometer im Thermostaten festgestellt. Die beiden *d-* u. *l-β-Asparagine* ergaben eine und dieselbe $D_4^{14,8}$. 1,5434, wie alle anderen bisher untersuchten optischen Isomeren. Das in gleicher Weise bestimmte *i-α-Asparagin*, $NH_2CO \cdot CH(NH_2)CH_2 \cdot COOH + H_2O$, — in BEILSTEINS Handbuch III. 1. Ausgabe, S. 1379 ist mit diesem das von KÖRNER u. MENOZZI (Gaz. chim. ital. **17**. 229) beschriebene Asparagin als identisch bezeichnet, obwohl letzteres nur ein Gemenge gleicher Teile der beiden aktiven β-Asparagine darstellt — ergab $D_4^{14,8}$. 1,454. (Gaz. chim. ital. **34**. II. 36 bis 46. 25/7. [Februar.] Neapel. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Institut.) ROTH-Breslau.

Edward Frankland Armstrong u. **Paul Seidelin Arup**, *Stereoisomere Glucosen und die Hydrolyse von Glucosidacetaten.* (J. Chem. Soc. London **85**. 1043 bis 1049. 31/7. City and Guilds of London Institute. Central Technical College. — C. **1904**. II. 427.) HENLE.

John Simpson Ford, *Notiz über die Hydrolyse von Stärke durch Diastase.* Verss. über die Einw. von Extrakten aus an der Luft getrocknetem Malz und aus Gerste auf Stärke bei verschiedenen Temperaturen haben ergeben, dafs das KJELDAHLsche „Proportionalitätsgesetz" nicht nur für die Diastase des gedarrten Malzes, sondern auch für die Diastase der Gerste und des an der Luft getrockneten Malzes gültig ist. (Proceedings Chem. Soc. **20**. 112. 14/5. [5/5.*]; J. Chem. Soc. London **85**. 980—83. 31/7.) HENLE.

Fritz Grüters, *Über die letzten Abbauprodukte der Stärke bei der Hydrolyse mit Oxalsäure, unter besonderer Berücksichtigung der Dierssenschen (Lintnerschen) „Isomaltose".* Vf. gibt einen Überblick über die Geschichte der DIERSSEN-LINTNERschen Isomaltose und berichtet dann über seine Verss., auf dem von DIERSSEN u. LINTNER befolgtem Wege die Isomaltose zu gewinnen und womöglich rein dar-

zustellen, was aber nicht gelang. Die „Isomaltose“ verhielt sich vielmehr wie ein Gemisch von Maltose u. Dextrin mit einer geringen Menge von Zersetzungsprodd. Beim Abbau mit Diastase bilden sich 1 Achroodextrin, 2 Maltodextrine, Maltose u. möglicherweise Dextrose, denn es muſs als erwiesen gelten, daſs im Malzauszuge häufig ein Dextrose bildendes Enzym auftritt. Beim Abbau mit Oxalsäure bilden sich 2 Achroodextrine, ein anderes Maltodextrin, Maltose, Dextrose und sehr wahrscheinlich Lävulose. Die als Ausgangsmaterial benutzte Kartoffelstärke war zuckerfrei. Da es in letzter Zeit Ost gelungen ist, Maltose aus den Sirupen in reinem, kristallisiertem Zustande abzuscheiden, dürfte wohl die „Isomaltose“-Theorie ihre letzte Stütze verloren haben. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1169—79. 12/8. [31/5.].)

Woy.

Oscar Piloty, *Über die Harnsäuregruppe.* II. *Über das Uramil*, mitbearbeitet von **Carl Finckh**. Das von Liebig und Wöhler entdeckte *Uramil* (Aminomalonylharnstoff) bildet sich beim Kochen von thionursaurem Ammoniak mit verd. H_2SO_4 nach der Gleichung:

$$C_4H_5O_6N_3S(NH_4)_2 + H_2O = C_4H_5O_3N_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Es bildet sich ferner neben Alloxan beim Kochen einer Lsg. von Alloxantin mit NH_4Cl. Endlich entsteht Uramil, wie Vff. fanden, wenn man trockenes, dialursaures Ammonium im geschlossenen Rohre erhitzt; dabei wird intramolekular 1 Mol. H_2O abgespalten: $C_4H_5O_4N_3 \cdot NH_3 = C_4H_5O_3N_3 + H_2O$. Durch Auflösen des bräunlich gefärbten Reaktionsprod. in NaOH und Wiederausfällen mittels Mineralsäuren kann das Uramil gereinigt werden, jedoch ist die Gewinnung ganz farbloser Kristalle auf diesem Wege schwierig.

Von den Eigenschaften des Uramils beschäftigte die Vff. besonders sein Verhalten gegen Alkalien, gegen Oxydationsmittel und gegen H_2SO_4. Die Einw. von Alkali ist je nach der Konzentration und der Dauer des Kochens sehr verschieden, so daſs sich nebeneinander eine Reihe von Körpern in Lsg. befinden; es entstehen zunächst Salze des Uramils, die bei längerer Einw. von überschüssigem Alkali gespalten werden.

Salze des Uramils. Das Uramil zeigt durch seine Löslichkeit in Alkalien sauren Charakter; Salze desselben waren aber bisher nicht bekannt. Die Alkalisalze entstehen durch kurze Einw. von Alkali auf Uramil; dieses erscheint in ihnen als schwache, zweibasische S., welche Salze mit zwei und einem Äquivalent Metall zu bilden vermag. Auſser diesen beiden Typen bildet das Uramil aber noch eine dritte Reihe von Salzen, in denen auf 2 Mol. Uramil nur ein Äquivalent Base trifft. Aus allen Salzen läſst sich durch Ansäuern unverändertes Uramil wiedergewinnen.

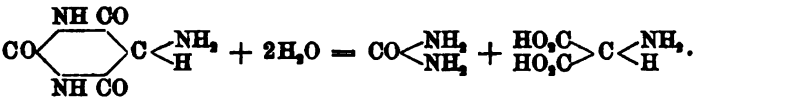
Uramildikalium, $C_4H_3O_3N_3K_2 + 2H_2O$, entsteht beim Lösen von Uramil in der 6—10-fachen Menge kons. KOH (1 : 1) unter raschem Erwärmen, wobei infolge teilweiser Zers. sehr starker NH_3-Geruch auftritt; feine, hellgelbe Nadeln, die sich in feuchtem Zustande an der Luft rasch intensiv rot färben und nach NH_3 riechen. Das Kristallwasser entweicht vollständig im Vakuum bei 150° unter Blaurotfärbung des Salzes. Jod führt das Salz in *Murexidkalium* über; beim Schütteln mit etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl entsteht *1,3-Dimethyluramil*.

Alkalisalze vom Typus $C_4H_4O_3N_3Me^I$ konnten nicht erhalten werden, wohl aber (durch Fällen einer Lsg. von Uramil in Ammoniak mit $BaCl_2$-Lsg.) ein Barium- u. (durch Fällen einer Lsg. von Uramil in NaOH mit h. angesäuerter Pb-Acetatlsg.) ein Bleisalz; beide Salze sind durch Oxydation schwach rosa gefärbt. Trägt man in kochende KOH (höchstens 2%ig) rasch trockenes, feinst gepulvertes Uramil ein und filtriert, wenn die Lsg. nur noch träge erfolgt, so kristallisiert allmählich das *Kaliumsalz*, $C_4H_4O_3N_3 + C_4H_4O_3N_3K$, in fast völlig farblosen oder rosa gefärbten viereckigen Blättchen aus. Das Salz ist in W. kaum leichter l. als Uramil u. läſst

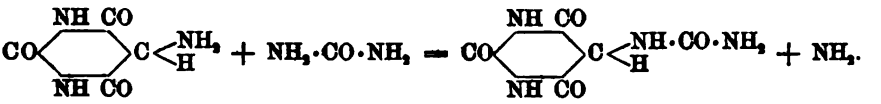
sich nicht umkristallisieren; mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat liefert es neben unverändertem Uramil wenig 1,3-Dimethyluramil.

Darst., Aussehen und Verhalten des Natriumsalzes $C_4H_5O_3N_3 + C_4H_4O_3N_3Na$ sind vollständig analog.

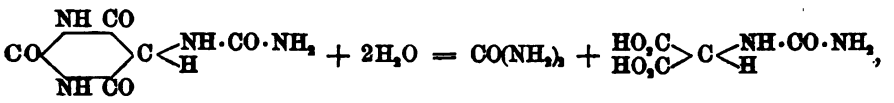
Aufspaltung des Uramils. Läßt man auf Uramil oder seine Alkalisalze mäßig konz. Kali- oder Natronlauge bei Siedehitze längere Zeit einwirken, so entstehen unter Ringsprengung in erster Linie *Harnstoff* und *Aminomalonsäure*:



Ein Teil des abgespaltenen Harnstoffs reagiert aber weiterhin mit unverändertem Uramil nach folgender Gleichung unter B. von *Pseudoharnsäure*:



Endlich aber spaltet Alkali die gebildete Pseudoharnsäure in Harnstoff u. eine bisher unbekannte, als *Carbaminomalonsäure* zu bezeichnende Säure:

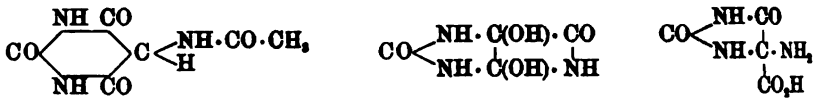


so daß nebeneinander Aminomalonsäure, Pseudoharnsäure und Carbaminomalonsäure entstehen. Diese letztere läßt sich auch direkt durch anhaltendes Kochen einer alkal. Lsg. von Pseudoharnsäure gewinnen; Prismen (aus W. von 30° u. A.), die oft charakteristisch eingekerbt sind, oder Nadeln (aus k. A. + Ä.), F. rasch erhitzt 148—150° (Zers.). Die Carbaminomalonsäure ist eine kräftige zweibasische S., die Carbonate, auch $BaCO_3$, zerlegt; ihre Schwermetallsalze kristallisieren teilweise sehr gut, weniger gut die Alkalisalze. Neutrales Ba-Salz, $C_4H_4O_5N_2Ba + 2H_2O$, glasglänzende Prismen, wl. in h. und k. W.; neutrales Pb-Salz, $C_4H_4O_5N_2Pb + H_2O$, glasglänzende Prismen, wl. in k. W., leichter l. in h. W.; Silbersalz, flockiger, in k. W. wl. Nd., der bald in dicken, zugespitzten Prismen kristallisiert und sich beim Erwärmen in wss. Lsg. bald schwärzt. Beim Kochen einer wss. Lsg. von Carbaminomalonsäure entweicht CO_2 und es entsteht *Hydantoinsäure*, $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, F. 155° (Zers.); erhitzt man Carbaminomalonsäure mit W. im geschlossenen Rohre auf 140°, so wird als einziges kristallisiertes Prod. Ammoniumoxalat gebildet.

Uramilsäure. Eines der Zersetzungsprodd. des Uramils durch verd. H_2SO_4 haben Liebig u. Wöhler als *Uramilsäure* bezeichnet. Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß die Uramilsäure in engem Zusammenhange mit dem Murexid stehe, so haben Vff. sie im Anschlusse an das Uramil etwas näher untersucht. Dabei hat sich denn herausgestellt, daß die Uramilsäure gar keine S. ist, sondern ein Ammoniumsalz; aus der Zus. $C_8H_9O_6N_5$ ergibt sich, daß Uramilsäure als saures hydurilsaures Ammonium anzusprechen ist.

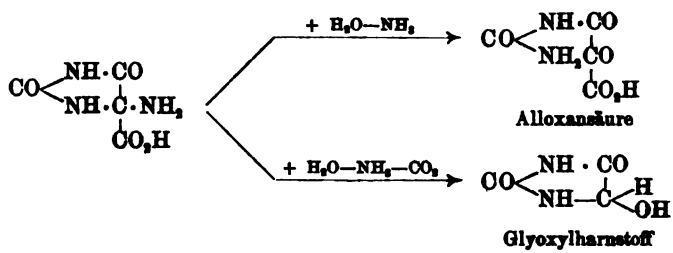
7-Acetyluramil. Kocht man 2 Tle. feingepulvertes Uramil, 1 Tl. geschm. Na-Acetat und 15 Tle. Acetanhydrid unter Rückfluß etwa ½ Stde. lang, so wird das Uramil acetyliert; dem entstehenden Prod. kommt die Formel I. eines *7-Acetyluramils* zu.

I. II. III.



Das über das NH_4-Salz gereinigte Acetylprod. kristallisiert in konzentrisch angeordneten, sehr oft leicht gelblich gefärbten, glasglänzenden Prismen, die kein Kristallwasser enthalten; es reagiert sauer, macht aus Alkalicarbonaten CO_2 frei, ist swl. in k. W., leichter l. in h. W. und wird beim Kochen mit W. teilweise, rascher beim Kochen mit verd. Mineralsäuren verseift. Das Acetyluramil bildet gut kristallisierende Salze; die durch Neutralisieren mit KOH und NH_3 dargestellten — Kaliumsalz, glasglänzende, anscheinend rhombische Prismen; Ammoniumsalz, feine, verfilzte, mitunter schwach gelblich gefärbte Nadeln — sind kristallwasserfrei und einbasisch; da sie sich jedoch in überschüssiger Base leicht lösen, so ist es möglich, daſs auch zweibasische Salze existieren. Aus den Alkalisalzen lassen sich durch doppelte Umsetzung Schwermetallsalze gewinnen.

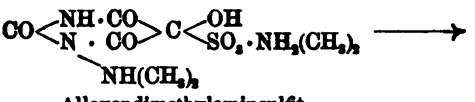
Oxydation von Uramil mittels Kaliumpermanganat. Wie das Verhalten des Uramils gegen Alkalien je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden ist, so sind es auch je nach der Wahl des Oxydationsmittels die Prodd. der Oxydation. Verd. HNO_3 greift, wie LIEBIG u. WÖHLER gefunden haben, lebhaft an und liefert Alloxan. Einw. von Ag_2O oder HgO, von Luftsauerstoff oder unterchloriger S. bei Ggw. von Alkali führen zum Murexid; auch Jod oxydiert eine alkal. Lsg. von Uramil. Während aber auch hier reichliche Mengen von Murexidkalium isoliert werden können, wird unter sonst gleichen Umständen aus Uramil durch $KMnO_4$ keine Spur Murexid gebildet, sondern die Oxydation verläuft in anderem Sinne. Man erhält ein kristallisiertes K-Salz, das in lufttrockenem Zustande die Zus. $C_4H_4O_4N_2K + {}^1/_2H_2O$ hat. Die zu dieser Verb. gehörige freie S. ist nicht beständig; beim Versetzen des K-Salzes mit Mineralsäuren oder Essigsäure beginnt schon in der Kälte teilweise Zers. unter CO_2-Entw., und bei 40° entstehen mittels Essigsäure saures alloxansaures Kalium und NH_4-Acetat. Ebensowenig beständig wie gegen SS. ist die Verb. $C_4H_4O_4N_2K$ gegen Alkalien; hält man die alkal. Lsg. des Salzes längere Zeit bei nur 40°, so wird NH_3 abgespalten, und man erhält neutrales, alloxansaures Kalium. Das Salz $C_4H_4O_4N_2K$, das weder durch NaHg, noch durch Schwefelammonium oder H_2S wieder zu Uramil reduziert werden kann, ist isomer mit dem von STRECKER durch alkal. Oxydation von Harnsäure dargestellten, von MEDICUS beschriebenen oxonsauren Kalium. Der Oxonsäure gibt MEDICUS die allerdings nicht experimentell bestätigte Formel II.; nach ihrer Entstehung aus Harnsäure könnte sie aber auch ebenso gut nach Formel III. konstituiert u. somit eine Aminohydantoincarbonsäure sein. Diese letztere Formel kann aber auch für das Oxydationsprod. aus Uramil als sehr wahrscheinlich betrachtet werden; die Zers. mittels Essigsäure wäre dann folgendermaſsen zu erklären:



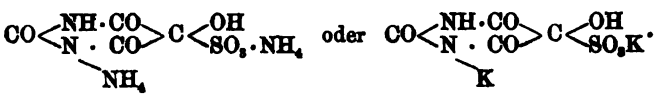
Allerdings hat sich der Glyoxylharnstoff als Spaltungsprodukt des Salzes $C_4H_4O_4N_2K$ noch nicht nachweisen lassen.

Konstitution der Thionursäure; Alloxandimethylaminsulfit. Vielfach variierte Verss., das 7-Dimethyluramil zu gewinnen, scheiterten an der Unmöglichkeit, die Bildungsweisen des Uramils für die Gewinnung dieser Verb. entsprechend zu modifizieren. Dagegen haben die Verss. einen Weg gezeigt, über die Konstitution der Thionursäure eine Entscheidung herbeizuführen.

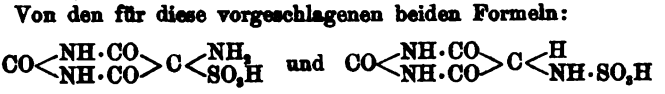
Aus Alloxan u. Dimethylaminsulfit erhält man eine sehr schön kristallisierende Verb., die sich in der Zus. von dem zu erwartenden dimethylthionursauren Dimethylamin nur durch den Mehrgehalt von 1 Mol. H_2O unterscheidet. Beim Spalten dieser Verb. wird indessen kein entsprechendes Uramil unter Austritt von H_2SO_4 gebildet, wie dies sonst bei thionursauren Salzen der Fall ist, sondern die schweflige S. entweicht nahezu quantitativ, u. Alloxan wird unverändert zurückgewonnen. Die Verb. von Alloxan mit Dimethylaminsulfit bildet durch doppelte Umsetzung — auch mit Schwermetallsalzen — eine Reihe von Salzen, die sämtlich sehr gut kristallisiert und unbegrenzt beständig sind; 2 Mol. Dimethylamin sind in ihnen durch zwei Äquivalente einer anderen Base ersetzt, aus ihnen allen entweicht beim Ansäuern SO_2. Aus den Ergebnissen der Analyse und nach seinem Verhalten ergibt sich für die Verb. aus Alloxan und Dimethylaminsulfit folgende Formel, nach der die anderen Salze durch Austausch des Dimethylamins gegen andere Basen entstehen:



Alloxandimethylaminsulfit



In dieser Verb. liegt offenbar ein Zwischenstadium in der B. der Thionursäure aus Alloxan vor, das einen Schluſs auf die Konstitution der Thionursäure selbst gestattet. Von den für diese vorgeschlagenen beiden Formeln:

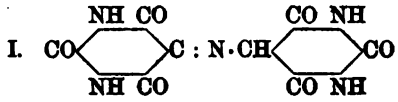


ist letztere als richtigere zu bezeichnen. (Liebigs Ann. **333**. 71—99. 4/6. [9/2.] München. Lab. der Kgl. Akad. d. Wiss.) Helle.

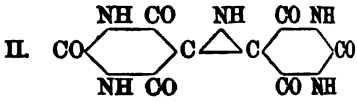
Richard Möhlau, *Über die Konstitution der Purpursäure und des Murexids.* (Vgl. dazu O. Piloty, Liebigs Ann. **333**. 22; C. **1904**. II. 768, sowie die Arbeit von Slimmer u. Stieglitz, Amer. Chem. J. **31**. 661; C. **1904**. II. 316). Vf. fand, daſs *Murexid* beim Kochen seiner wss. Lsg. unter B. von wenig Alloxantin hauptsächlich in Alloxan und Uramil gespalten wird; dieser Umstand erinnert seiner Ansicht nach an das Verhalten der Ketonimid-, bezw. Azomethinverbb. und führt zu dem Schlusse, die *Purpursäure* sei eine Anhydroverb. (I.), entstanden durch H_2O-Austritt aus Alloxan und Uramil. Mit dieser Formel im Einklange steht die Tatsache, daſs freie Purpursäure, deren Existenzfähigkeit Vf. nachweisen konnte, durch W. glatt in Alloxan und Uramil gespalten wird, ohne daſs nebenher Alloxantin entsteht.

Da sowohl Liebig und Wöhler, als auch Piloty als Spaltungsprodd. des Murexids durch Säuren neben NH_3 Alloxan, Uramil und Alloxantin nachgewiesen haben, und da es als ausgeschlossen erscheint, daſs Uramil unter den Bedingungen

dieser Spaltung in NH_3 und Dialursäure zerfällt, so dürfte PILOTYs Erklärung der Zerlegung des Murexids nach zwei Richtungen hin einwandfrei sein.



I.



II.

In der MATIGNONschen Formel II. der Purpursäure ist das den Ureïdringen nicht angehörende fünfte N-Atom sekundär gebunden, danach müfste es also möglich sein, N-Alkylmurexide darzustellen; aber weder gehen Verbb., die zwei Barbitursäurereste durch die Gruppe Alkyl·N< verbunden enthalten (beim Kochen von Alloxantin oder Dialursäure mit den salzsauren Salzen primärer Basen in wss. Lsg. gewonnen) durch Oxydation in N-substituierte Murexide über, noch führt die Anwendung primärer aliphatischer Amine an Stelle des NH_3 bei der üblichen Methode der Darst. des Murexids zum Ziele.

Bezüglich der bei der Aufstellung der Konstitutionsformel des Murexids von PILOTY hervorgehobenen chinoiden Natur des Alloxans ist Vf. der Meinung, dafs weder Alloxan bei der Rk. mit p-Aminodimethylanilin den Charakter eines Chinons besitze, noch auch die Ureïdazine und Ureïdazone PILOTYs ihre Entstehung dem Alloxan als Chinon, sondern dem Alloxan als Polyketon verdanken. Er hofft, zeigen zu können, dafs analog dem Alloxan auch andere Triketone mit Uramil, p-Aminodimethylanilin und p-Aminophenol Verbb. mit ausgeprägtem Farbstoffcharakter zu liefern vermögen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 2686—91. 9/7. [13/6.] Dresden.) HELLE.

W. N. Ogloblin, *Die Darstellung von Benzol und seiner Homologen aus russischem Naphta nach dem Verfahren von A. N. Nikiforoff.* Nach diesem Verf. werden *Naphta* oder daraus herstellbare Prodd. einer zweifachen Behandlung unterworfen, erstens bei einer Temperatur von 525—550° bei gewöhnlichem Druck, u. zweitens bei einer Temperatur von 1200° bei zwei Atmosphären. Für diese Prozesse lassen sich auch die Naphtaabfälle verwenden; indes erfolgt die Herst. aromat. Verbb. leichter aus der rohen Naphta. Das Prinzip der nacheinander folgenden Zers. bewirkt eine wirkungsvolle *Dehydrogenisierung der Naphtene* u. ihre Überführung in aromat. Verbb. Der Vf. beschreibt des näheren die Gewinnung des Teers u. die fraktionierte Dest. desselben. Das aus Naphta gewonnene *Benzol* und die Toluole sind nach Angaben von N. D. ZELINSKI frei von Thiophen u. seinen Homologen, Dehydro- und Tetrahydroverbb. Die Abwesenheit von SS., Basen, Phenolen etc. macht auch die Anwendung von alkal. und sauren Reinigungsmitteln für die KW-stoffe überflüssig. Auch die Ausbeute an Bzl. und Homologen ist bei dem Verf. von NIKIFOROFF günstiger als bei der Gewinnung von Steinkohlenteer. (Z. f. Farben- u. Textilchemie **3**. 293—94. 15/8. Iwanowo-Wosnessensk. NOWIKOWOJsche Fabrik.) PRAGER.

George Druce Lander, *Iminoäther und verwandte Verbindungen, die den substituierten Oxamsäureestern entsprechen.* (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. S. 320) *Dipiperididooxalsäureäthylester*, $CH_3CO_2 \cdot C(NC_5H_{10})_2 \cdot OCH_3$, wird am zweckmäfsigsten durch Zufügen von Piperidin zu einer Lsg. von Dichloroxalsäuremethylester in PAe. dargestellt; die Verb. hat Kp_{15}. 106—109° u. wird durch H_2O in CH_3OH u. Piperidinoxalat gespalten. — *Phenylaminoiminooxalsäureäthylester*, $CH_3CO_2 \cdot C(OCH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, wird durch Schütteln mit kons. Kalilauge verseift zu *Phenylaminoiminooxalsäuremethylester*, $HO_2C \cdot C(OCH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, fast farblose, aus methylalkoh. Lsg. durch W. fällbare Blättchen, die sich bei 99—100° zers.

— Bei Einw. von CH_3J und Ag_2O auf Oxanilsäuremethylester entsteht neben dem in PAe. und anderen organischen Lösungsmitteln l. Semi-N-phenyliminooxalsäuredimethyläther *Phenylmethyloxamsäuremethylester*, $CH_3CO_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$, zähe, gelbe Fl., Kp_{12}. 170—175°, unl. in PAe. *Semi-N-p-tolyliminooxalsäurediäthyläther*, $C_2H_5CO_2 \cdot C(OC_2H_5) : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, wird erhalten durch Äthylieren von p-Tolyloxamsäureäthylester bei Ggw. von Ag_2O.

Überläßt man eine methylalkoh. Lsg. von Diphenylamidinooxalsäureäthylester, $C_2H_5CO_2 \cdot C(: NC_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (J. Chem. Soc. London **79**. 699; C. **1901**. I. 1044), bei Ggw. von $NaOCH_3$ 2—3 Tage sich selbst, so resultiert *Diphenylamidinooxalsäuremethylester*, $CH_3CO_2 \cdot C(: NC_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, blaßgelbe Nadeln aus verd. CH_3OH, F. 65—66°; Pt-Salz, $(C_{15}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbe Kristalle, Zersetzungspunkt 198°. — Beim Erhitzen von Semi-N-p-tolyliminooxalsäurediäthyläther mit p-Toluidin auf 100° entsteht *Di-p-tolylamidinooxalsäureäthylester*, $C_2H_5CO_2 \cdot C(: NC_7H_7) \cdot NH \cdot C_7H_7$, farblose Nadeln aus verd. A. vom F. 98—100°, die in methylalkoh. Lsg. bei Ggw. von $NaOCH_3$ allmählich übergehen in *Di-p-tolylamidinooxalsäuremethylester*, $CH_3CO_2 \cdot C(: NC_7H_7) \cdot NH \cdot C_7H_7$, farblose Nadeln vom F. 103,5—104,5°. — Das Pt-Salz des Di-p-tolyläthylesters, $(C_{16}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, kristallisiert in gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 115—120°; das des Di-p-tolylmethyläthers, $(C_{17}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe Kristalle vom Zersetzungspunkt 172°.

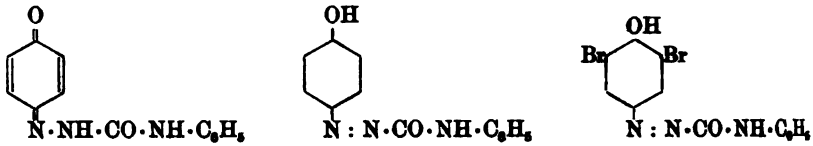
Bei Einw. von Dichloroxalsäuremethylester auf Anilin entsteht, entgegen den Angaben von Anschütz u. Stiepel, sowohl in der Kälte wie in sd. Xyllsg. als Hauptprod. Diphenylamidinooxalsäuremethylester (F. 65—66°); auch durch Schütteln von Dichloroxalsäuremethylester mit Anilin bei Ggw. von Sodalsg. ist diese Verb. zu gewinnen. — Die Kondensation von p-Toluidin mit Dichloroxalsäuremethylester, welche gleichfalls durch Schütteln der beiden Substanzen bei Ggw. von Sodalsg. bewirkt werden kann, ergibt Di-p-tolylamidinooxalsäuremethylester vom F. 103,5 bis 104,5°; beim Arbeiten in w. Xyllsg. erhält man als Nebenprodd. Di-p-tolylamidinooxalotoluidid (F. 182°), Di-p-tolylformamidin, Di-p-tolyloxanilid u. *p-Tolyloxamsäuremethylester*, $CH_3CO_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Letztgenannte Verb. wird auch beim Kochen von Methyloxalat mit p-Toluidin gebildet und schm. nach dem Umkristallisieren aus A. bei 145°.

Unterwirft man Diphenylamidinooxalsäuremethyl- oder -äthylester der Einw. von k. alkoh. Kali, so erfolgt Hydrolyse und B. von *Diphenylamidinooxalsäure*, $HO_2C \cdot C(: NC_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, mikrokristallinische, gelbe M., die bei ca. 100° unter CO_2-Entw. schm. und in Diphenylformamidin übergeht. — *Di-p-tolylamidinooxalsäure*, $HO_2C \cdot C(: NC_7H_7) \cdot NH \cdot C_7H_7$, ist aus ihrem Methyl- oder Äthylester in gleicher Weise zu erhalten und zers. sich beim Erhitzen in CO_2 und Di-p-tolylformamidin. — Di-p-tolylamidinooxalsäuremethylester zers. sich beim Erhitzen auf 220—260° unter 70 mm Druck in CO_2 u. *Di-p-tolylmethylformamidin*, $HC(: NC_7H_7) \cdot N(CH_3) \cdot C_7H_7$, farblose Nadeln aus CH_3OH vom F. 68—69°, die auch durch Methylierung von Di-p-tolylformamidin zu gewinnen sind. (J. Chem. Soc. London **85**. 984—97. 31/7. London NW. Royal Veterinary College.) Henle.

W. Borsche, *Über Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen. I. Abhandlung: Über die Konstitution der sogenannten Chinonmonosemicarbazone.* Die Unterss. des Vfs. sind begründet in der Vorstellung, daß die Fähigkeit der p-Oxyazokörper, in der tautomeren Form als Chinonmonohydrazon zu reagieren abhängig sein könnte von der Natur des Radikals, das mit der Gruppe $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : N-$ verbunden ist, und daß sie deutlicher hervortreten würde, wenn die Azogruppe nicht mit zwei gleichartigen Resten, sondern auf der einen Seite mit einem beliebigen nicht aromatischen Radikal verknüpft wäre. Der Vf. hat deshalb, zum Teil in Gemeinschaft mit **T. Zeller**, eine Reihe von Chinonmono-

phenylcarbaminsäurehydrazonen dargestellt und näher untersucht, um zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln I. und II. eine Entscheidung zu treffen.

I. II. III.

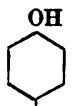


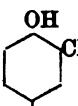
Das aus *Benzochinon* und salzsaurem *Phenylcarbaminsäurehydrazid* leicht erhältliche *Chinonphenylcarbaminsäurehydrazon* (bezw. *4-Oxybenzolazoformanilid*) zeigte folgendes Verhalten. Die Einw. von salzsaurem Hydroxylamin führte größtenteils zu definierbaren Prodd.; das *Chinonoximphenylcarbaminsäurehydrazon*, $HO \cdot N : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (welches aus Chinonoxim u. salzsaurem Phenylsemicarbazid leicht erhältlich ist), war nicht entstanden. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin wird das Chinonphenylsemicarbazon zur entsprechenden Hydrazoverb., *Phenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, reduziert. Dieses Verhalten entspricht zwar demjenigen des Chinons selbst, welches durch Phenylhydrazin zu Hydrochinon reduziert wird, es beweist aber dennoch nichts für die Konstitutionsfrage, weil auch bei dem noch zu besprechenden *p-Äthoxybenzolazoformanilid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, welches nur nicht-chinoid gebaut sein kann, ein analoges Verhalten gegen Phenylhydrazin konstatiert wurde. Ebenso liegen die Verhältnisse bei der Rk. zwischen Chinonphenylsemicarbazon und salzsaurem Semicarbazid, bezw. Phenylsemicarbazid. Es bilden sich hier die entsprechenden Disemicarbazone; allein dies beweist nichts zu Gunsten der Chinonformel (I.), weil auch das erwähnte Äthoxybenzolazoformanilid unter Abspaltung von $C_2H_5 \cdot OH$ ein Disemicarbazon liefert. Die Alkalilöslichkeit des Chinonphenylsemicarbazons liefert ebenfalls kein Moment zur Beurteilung der Konstitution, weil sie sowohl mit der Hydroxylformel (II.) wie mit der Chinonformel (I.) in Einklang zu bringen ist, im letzteren Falle in Rücksicht auf das acide H-Atom der Imidgruppe. Phenylisocyanat tritt mit Chinonphenylsemicarbazon nicht in Rk. Einen Aufschluſs, u. zwar zu Gunsten der Azokonstitution (Formel II.), gab endlich die Bromierung des Chinonphenylsemicarbazons in essigsaurer Lsg. bei Ggw. von Na-Acetat. Es bildet sich hierbei ein *Dibromderivat*, $C_{13}H_9O_2N_3Br_2$, aus welchem durch Alkalispaltung 2,6-Dibromphenyl erhalten werden kann, und welches daher nach Formel III. konstituiert sein muſs. Hätte das Chinonphenylsemicarbazon nämlich als Chinonhydrazon reagiert, so wäre das Halogen, da aromatische Basen leichter substituiert werden als Chinone, in den Anilinrest getreten; die Rk. wäre nicht bei der B. eines dihalogenierten Körpers stehen geblieben, sondern hätte zu dem Tribromderivat $O : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_3$, geführt. Einen ferneren Beweis der Azokonstitution des Chinonphenylsemicarbazons liefert die Rk. mit Benzolsulfinsäure. Es bildet sich hierbei eine farblose *additionelle Verb.*, $C_{19}H_{17}O_4N_3S$, welche durch Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur in die Komponenten zerlegt wird und daher in Analogie mit ähnlichen von HANTZSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**. 2548) dargestellten Verbb. nach Formel IV. konstituiert betrachtet werden muſs.

Durch Äthylierung des Chinonphenylsemicarbazons erhielt der Vf. das alkaliunl. *O-Äthylderivat*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Die Konstitution dieser Verb. wurde dadurch erwiesen, daſs ihr *Reduktionsprod.*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, identifiziert werden konnte mit Reaktionsprod. aus p-Äthoxyphenylhydrazin, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$, und Phenylisocyanat. Wie bereits oben erwähnt, liefert das p-Äthoxybenzolazoformanilid, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$,

mit Carbaminsäurehydraziden unter Abspaltung von Alkohol Chinondisemicarbazone. Die gleiche Rk. wurde auch bei dem *p-Äthoxybenzolazoformamid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, beobachtet; es liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Semicarbazid reichlich Chinondisemicarbazon. Das *Benzoyl-p-oxybenzolazoformanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, ist auffallenderweise erheblich weniger reaktionsfähig als der Äthyläther. Es wird zwar ebenfalls durch Phenylhydrazin leicht zur Hydrazoverb. reduziert, setzt sich aber auch bei längerem Erhitzen nicht mit Carbaminsäurehydraziden um. Wird es mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert, so bleibt die Rk. bei der B. der alkaliunl. *Hydrazoverb.*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, stehen. Das Benzoat verhält sich hierin ganz so wie die Ester der echten Oxyazobenzole (GOLDSCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2300; **25**. 1324) und ganz anders als die acylierten Chinonhydrazone (MAC PHERSON, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 2415).

Aus *Toluchinon* und Phenylsemicarbazidchlorhydrat könnten theoretisch zwei verschiedene Monophenylsemicarbazone entstehen, es wurde jedoch immer nur ein einheitliches Prod., und zwar dasjenige der Formel V. erhalten. Wenn man näm-

IV. 

V. 

lich die Substanz in Eg. bei Ggw. von Na-Acetat bromiert, so bildet sich ein *Monobromderivat*, $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, welches auch durch Kondensation des 1-Methyl-3-bromchinons, $(CH_3)^1C_6H_2Br^2(:O)_2^{3,5}$, mit Phenylsemicarbazid gewonnen werden kann. Aus dem Eintritt nur eines Bromatoms in das Molekül geht hervor, daſs dem Methyloxybenzolazoformanilid die Formel V. zukommen muſs; befände sich das Methyl nicht in 3-, sondern in 2-Stellung, so hätte man, da dann noch beide o-Stellen zum Hydroxyl frei gewesen wären, wie beim Oxybenzolazoformanilid die B. eines Dibromderivats erwarten müssen.

Bei der Vereinigung von *Thymochinon* mit Phenylsemicarbazid bildet sich nur das *Thymochinonphenylsemicarbazon* der Formel VI. Der Beweis für die Konstitution wurde in ähnlicher Weise wie bei dem Toluchinonderivat erbracht. Tolu- und Thymochinonphenylsemicarbazon verhalten sich im übrigen dem Benzochinonderivat völlig analog.

Die aus *α-* und *β-Naphtochinon* erhältlichen Monophenylsemicarbazone sind swl. und die Ermittlung ihrer Konstitution dadurch erschwert. Es wurde festgestellt, daſs *α-Naphtochinonmonophenylsemicarbazon* nicht mehr mit Phenylsemicarbazid zu reagieren vermag. Durch Bromierung wurde ein *Monobromderivat* erhalten, welches mit einem aus Bromnaphtochinon, $C_{10}H_5Br^2(:O)_2^{1,4}$, dargestellten Kontrollpräparat identisch war.

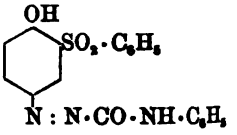
Die Schlüsse, welche sich aus der Unters. ergeben, lassen sich dahin zusammenfassen: 1. Die aus gleichen Molekülen Chinon und Carbaminsäurehydrazid entstehenden Kondensationsprodd. sind keine Chinonhydrazone, sondern p-Oxyazoverbb. 2. Die Annahme, es bestehe bei den p-Oxyazoverbb. ein Betreben, die Azogruppe durch Angliederung eines Wasserstoffatoms in die Hydrazongruppe zu verwandeln, ist nicht zutreffend. Eher ist die entgegengesetzte Tendenz vorhanden. 3. Die „Chinonmonosemicarbazone“ besitzen eine stärker ausgesprochene Neigung als die anderen bisher bekannten p-Oxyazoverbb. chinonartig zu reagieren. Die Fähigkeit der Oxyazokörper, Tautomerie zu zeigen, scheint also vor allem von dem Radikal, das mit der Gruppe $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : N—$ verbunden ist, abhängig zu sein. 4. Die B. von Oxyazoverbb. bei der Kondensation von Carbaminsäurehydraziden mit p-Chinonen

muſs als ein weiterer Beweis für die Azokonstitution der p-Oxyazokörper betrachtet werden.

Benzochinonphenylcarbaminsäurehydrazon, p-Oxybenzolazoformanilid, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbrote, schiefwinklige Prismen aus A. F. 185—186° (unter Zers.). L. in A., Aceton, Essigsäure, Äthylacetat, swl. in Ä., Chlf., Lg., Bzl., l. in verd. Alkalien, kons. H_2SO_4, rauch. HCl. Das Na-Salz bildet dunkelrote, kristallinische MM. — *Phenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazid*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. beim Erhitzen von p-Oxybenzolazoformanilid mit salzsaurem Phenylhydrazin in A. auf dem Wasserbade oder durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure. Farblose Nadeln aus A. + W. F. 207° (unter Zers.). Oxydiert sich an der Luft leicht wieder zum Azokörper. — *Chinonphenyldisemicarbazon*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. aus äquimolekularen Mengen p-Oxybenzolazoformanilid und salzsaurem Semicarbazid in alkoh.-wss. Lsg. auf dem Wasserbade. Mattrotes Kristallpulver. Zersetzt sich bei 242° unter Aufschäumen. — *Chinondiphenyldisemicarbazon*, $C_6H_4(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. Zers. sich bei 249 bis 250°. — *4-Oxy-3,5-dibrombenzolazoformanilid*, $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Man löst 0,6 g p-Oxybenzolazoformanilid in 25 ccm Eg., fügt 1 g kristallisiertes Na-Acetat und 0,5 ccm Brom in 10 ccm Essigsäure hinzu. Gelbe Nadeln aus Eg. F. 226—227° (unter Zers.). Wl. in A., Chlf., Essigester, etwas reichlicher in Eg. In verd. Alkali mit roter Farbe l. — *Chinoncarbaminsäurehydrazon, p-Oxybenzolazoformamid*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$. Darst. Man löst 4 g Chinon in 100 ccm A., versetzt mit der Lsg. von 4 g Semicarbazidchlorhydrat in 20 ccm W. und läſst 24 Stdn. bei Eiskälte stehen. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 178°, l. in h. Aceton. — *4-Oxy-3,5-dibrombenzolazoformamid*, $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbe Nadeln aus A. Zersetzt sich bei 225°. Löst sich in verd. Alkali zunächst unverändert mit gelbroter Farbe. Beim Erwärmen erfolgt Zers. unter B. von 2,6-Dibromphenol (F. 57—59°). — *Additionsprod. aus p-Oxybenzolazoformanilid und Benzolsulfinsäure*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Farblose Kristallnadeln, F. 166—167° (unter Zers.). Durch Alkali leicht in die Komponenten spaltbar. Bei der Oxydation wird p-Oxybenzolazoformanilid zurückgebildet. Ein isomeres Benzolsulfoderivat, das *4-Oxy-3-benzolsulfobenzolazoformanilid* (Formel VII.), wird erhalten, wenn man

VI.

VII.



2,4-Dioxydiphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2{}^1 \cdot C_6H_3(OH)_2{}^{2,4}$, zum Chinonphenylsulfon oxydiert u. dieses mit salzsaurem Phenylsemicarbazid in alkoh. Lsg. zusammenbringt. Das Kondensationsprod. bildet gelbbraune Nadeln, die bei 195—196° unter Zers. schm. — *p-Äthoxybenzolazoformanilid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. durch Äthylierung von p-Oxybenzolazoformanilid mit Natriumäthylat und C_2H_5J oder durch Kondensation von p-Äthoxyphenylhydrazin mit Phenylisocyanat zu Phenylcarbaminsäure-p-äthoxyphenylhydrazid und Oxydation dieser Verb. mit CrO_3. Zinnoberrote Tafeln von rhombischem Umriſs (aus A.). F. 139—140°. Wird von Phenylhydrazin reduziert zu *Phenylcarbaminsäure-p-äthoxyphenylhydrazid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, farblose Nadeln, F. 137—138°, leicht oxydierbar zur Azoverb. Wird p-Äthoxybenzolazoformanilid mit salzsaurem Semicarbazid in A. erwärmt, so entsteht *Chinonphenyldisemicarbazon*, $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C_6H_4 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (Zersetzungspunkt 243°); analog entsteht mit Phenylsemicarbazid das *Chinondiphenyldisemicarbazon*, $C_6H_4(: N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. — *Additionsprod. von p-Äthoxybenzolazoformanilid und Benzolsulfinsäure*. Weiſse Nadeln. F. 180° (unter Zers.).

zwl. in A., leicht spaltbar. — *Carbaminsäure-p-äthoxyphenylhydrazid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. aus salzsaurem p-Äthoxyphenylhydrazin und KNCO. Farblose Blättchen, die sich an der Luft bald röten, F. ca. 190° (unter Zers.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure *p-Äthoxybenzolazoformamid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$, orangerote Kristalle, F. 164—165° (unter Zers.). — *o-Benzoyl-p-oxybenzolazoformamid*, $C_2H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH_2$. Orangerote Blättchen aus A. F. 191° (unter Zers.). Reagiert nicht mit Semicarbazid. — *p-Benzoyloxybenzolazoformanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Blättchen (aus A.). F. 168—169°. In kons. H_2SO_4 mit roter Farbe l. Bildet ein farbloses *Additionsprodd. mit Benzolsulfinsäure*, das bei 140° erweicht u. sich bei 185° völlig zers. — *o-Benzoylderivat des Phenylcarbaminsäure-p-oxyphenylhydrazids*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. aus p-Benzoyloxybenzolazoformanilid durch Reduktion mittels Phenylhydrazins oder mittels Zinkstaubs und Essigsäure. Farblose Nadeln aus A. F. 203—204°.

3-Methyl-4-oxybenzolazoformanilid, $C_{14}H_{12}O_2N_2$ (siehe Formel V.). Dunkelrote Kristalle aus A. F. 198—199° (unter Zers.). Vereinigt sich mit Phenylsemicarbazidchlorhydrat zu *Toluchinondiphenyldisemicarbazon*, $C_{21}H_{20}O_2N_6$ (rotes Kristallpulver, Zersetzungspunkt 246°). — *3-Methyl-4-oxy-5-brombenzolazoformanilid*, $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$. Gelber, kristallinischer Nd. F. 212—213°. — *Additionsverb. von 3-Methyl-4-oxybenzolazoformanilid u. Benzolsulfinsäure*, $C_{20}H_{18}O_4N_2S$. Farblos, F. 153—154° (unter Zers.), durch Alkali in die Komponenten zerlegbar. — *3-Methyl-4-benzoyloxybenzolazoformanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rotgelbe Prismen (aus A.), F. 150° (unter Zers.).

2-Methyl-5-isopropyl-4-oxybenzolazoformanilid, $C_{17}H_{19}O_2N_2$ (siehe Formel VI.). Dunkelgelbe Nadeln aus A. F. 179—180°. Die alkoh. Lsg. ist rot. Liefert mit Phenylsemicarbazidchlorhydrat *Thymochinondiphenyldisemicarbazon*, $C_{24}H_{26}O_2N_6$ (dunkelgelbes Kristallpulver, Zersetzungspunkt 242°). — *Additionsverb. von Methylisopropyloxybenzolazoformanilid und Benzolsulfinsäure*, $C_{23}H_{24}O_4N_2S$. Zersetzt sich bei 125—130°, leicht spaltbar durch Alkali. — *2-Methyl-5-isopropyl-4-oxy-3-brombenzolazoformanilid*, $C_{17}H_{18}O_2N_2Br$. B. aus äquimolekularen Mengen Methylisopropyloxybenzolazoformanilid und Brom in Eg. bei Ggw. von Na-Acetat, sowie aus 6-Bromthymochinon und Phenylsemicarbazid. Gelbe Nadeln aus A., F. 203°.

4-Oxynaphtalinazoformanilid, $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Grünlichgelbe Nadeln. F. ca. 235° (unter Zers.). — *p-Äthoxynaphtalinazoformanilid*, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelblichweifse Nadeln aus Chlf., F. 238°. — *Benzoyl-4-oxynaphtalinazoformanilid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus A., F. ca. 230° (unter Zers.). — *3-Brom-4-oxynaphtalinazoformanilid*, $HO \cdot C_{10}H_5Br \cdot N : N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln aus A., F. ca. 250° (unter Zers.).

β-Naphtochinonphenylsemicarbazon, $C_{17}H_{13}O_2N_3$. Rotes Kristallpulver, l. in Pyridin und Chlf., sonst unl. F. 250—251° (LIEBIGs Ann. **334**. 143—200. [18/4.] Göttingen. Univ.-Lab.) PRAGER.

G. Bredig und **Ernst Stern**, *Cyanionenkatalyse bei der Benzoinbildung*. Zwei Moleküle *Benzaldehyd* kondensieren sich bei Ggw. von KCy u. anderen Cyaniden zu Benzoin. Die Vff. studieren die Rk. quantitativ, indem sie das Benzoin mit FEHLINGscher Lsg. oxydieren. Die Versuchstemperatur ist 60°, das Lösungsmittel 66-volumprozentig. A. Solange die Konzentration und die Zers. des KCy nicht zu groſs ist, verläuft die Rk. glatt als Rk. zweiter Ordnung. Das KCy wirkt nur als Katalysator. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Konzentration des KCy in einem groſsen Gebiet streng proportional. Dasselbe gilt mit denselben Proportionalitätafaktoren für NaCy und $Ba(Cy)_2$, so daſs man annehmen muſs, daſs die CN'-Ionen die katalyt. Wirkung ausüben. Komplexbildung — durch Zusatz von AgCy

oder $Hg(Cy)_2$ — setzt die Geschwindigkeit herab; rechnet man auf die Konzentration der CN'-Ionen um, so erhält man wieder die früheren Faktoren. $HgCy_2$, K_4FeCy_6 u. HCy sind in Übereinstimmung mit obigem unwirksam, ebenso NaOH, so daß die alkal. Rk. des gel. KCy nicht das Wirksame ist, wie öfters angenommen wurde. Wasserzusatz steigert die Geschwindigkeit; in Methylalkohol geht die Rk. nur halb so schnell vor sich wie in gleich konz. A. K ist bei 40° 0,026, bei 50° 0,048, bei 60° 0,089; die Steigerung entspricht dem VAN'T HOFF-ARRHENIUSschen Temperaturgesetz. — Die Vff. nehmen an, daß sich zuerst äußerst schnell ein instabiles Gleichgewicht mit dem Anion des Mandelsäurenitrils herstellt, das sich dann mit Benzaldehyd unter Cyanionenregenerierung zu Benzoin kondensiert. Die stark negativierende Wirkung der CN-Gruppe kann die Existenz eines solchen (instabilen) Anions ermöglichen. Nimmt man an, daß die intermediär vorhandenen Mengen Aldehydsalz, bezw. Nitril gegen die des KCN u. des Benzaldehyds verschwindend klein sind, so folgen aus obigem Reaktionsverlauf — und ebenfalls aus etwas komplizierteren Annahmen von KNOEVENAGEL u. CHALANAY — die von den Vff. gefundenen reaktionskinetischen Verhältnisse.

Sie sind in Parallele zu setzen mit der Jodionenkatalyse des H_2O_2 (BREDIG und WALTON jun., Z. f. physik. Ch. **47**. 185; C. **1904**. I. 982) (B. eines instabilen anionischen Zwischenprod., Koppelung einer unendlich, einer meßbar schnell verlaufenden Rk.). — In der Diskussion wird von BODENSTEIN-Leipzig u. BREDIG hervorgehoben, daß Komplexbildung, Dissociation etc. in 66%ig. A. den Vorgängen in rein wss. Lsg. scharf parallel geht. Die Rk. zwischen Mandelsäurenitril und Benzaldehyd ist nicht gut direkt zu messen. Verss. sind in Arbeit. (Z. f. Elektrochemie **10**. 582—87. 5/8. [14/5.*] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.) W. A. ROTH-Berlin.

Bernardo Oddo, *Verbindung von gemischten magnesiumorganischen Verbindungen mit Pyridin- und Chinolinbasen.* Während primäre u. sekundäre Amine mit z. B. MgC_2H_5J die KW-stoffe, z. B. C_2H_6 regenerieren, traten tertiäre Basen z. B. Dimethylanilin nicht in Rk. (vergl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 314; C. **1903**. I. 1219). Dagegen liefern *Pyridin-* u. *Chinolinbasen* mit den organischen Magnesiumverbb. in theoretischer Ausbeute *Additionsprodd.* zumeist der Formel $(Base)_2JMgRO(C_2H_5)_2$, die zur Reinigung der GRIGNARDschen Verbb. dienen können. Dieselben zeigen noch das typische Verhalten der Organomagnesiumverbb.

Experimenter Teil. I. Einw. von Pyridin auf: a) Magnesiummethyljodid. Auf das nach GRIGNARD bereitete $MgCH_3J$ läßt man vorsichtig 2 Mol. reines wasserfreies Pyridin, in dem doppelten Volumen Ä. gel., fallen und erhitzt noch 2 Stunden im Wasserbade. Auch bei Anwendung geringerer oder größerer Mengen von Pyridin entsteht immer ebendasselbe *Additionsprod.*, $CH_3N(C_5H_5)N(C_5H_5)O(C_2H_5)_2MgJ$, an der Luft veränderlich, unl. in den gewöhnlichen Solvenzien, wl. in Ä.; liefert mit W., analog der GRIGNARDschen Verbb., *Methan* und mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, bei der fraktionierten Dest. *Methylphenylcarbinol* $C_6H_5CH(OH)CH_3$, *Styrol*, $C_6H_5CH:CH_2$, und *Polymere* des letzteren; b) auf Magnesiumphenylbromid. Man fügt zu C_6H_5MgBr in äther. Lsg. (1 Mol.) allmählich 2 Mol. Pyridin in der doppelten Menge Ä. gel. An der Luft veränderliches *Additionsprod.*, $(C_5H_5N)_2C_6H_5MgBrO(C_2H_5)_2$, unl. in den gewöhnlichen Solvenzien, ausgenommen in Ä., mit W. *Bsl.* liefernd. — II. Einw. von Chinolin: a) auf Magnesiummethyljodid. Dabei entsteht analog, wie bei der Einw. von Pyridin, ein höchst veränderliches *Additionsprod.*, $(C_9H_7N)_2CH_3MgJO(C_2H_5)_2$, schmutzigweißer Nd., und b) auf Magnesiumphenylbromid. In diesem Fall bildete sich, abweichend von den übrigem Additionsprodd., eine *Verb.* $(C_9H_7N)_2C_6H_5MgBr$, die nicht mehr das Mol. Ä. der ursprünglichen Organomagnesiumverb.

enthielt. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 100—6. [17/7.*] Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

L. Graf, *Über das Kaffeealkaloid Coffearin.* PALLADINO (Atti R. Accad. dei Lincei Roma **3**. I. 399; C. **94**. I. 1259) hat aus rohen Kaffeebohnen ein neues, Coffearin benanntes Alkaloid dargestellt. FORSTER u. RIECHELMANN (Z. f. öffentl. Ch. **3**. 129; C. **97**. I. 1259) haben aus gerösteten Kaffeebohnen gleichfalls einen alkaloidartigen Körper erhalten, den sie als möglicherweise mit dem Coffearin identisch hielten. HILGER und JUCKENACK (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **4**. 49; C. **97**. I. 775) verneinten dagegen die Anwesenheit eines derartigen Alkaloids im rohen Kaffee, erhielten aber aus geröstetem Kaffee nach Beseitigung des Coffeïns eine Substanz, die mit Alkaloidreagenzien kräftige Fällungen gab, welche sie aber für N-haltige Röstprodd. halten, wahrscheinlich identisch mit Pyridin oder dessen Homologen. Vf. hat jedoch aus rohem Kaffee einen Körper erhalten, dessen Chlorid ein schönes kristallisierendes Doppelsalz lieferte, mit 28,61% Pt und 4,18% N, welche Zahlen mit PALLADINOs Formel sehr gut stimmen. Es ist nunmehr gelungen, aus neutralen wss. Auszügen von Rohkaffee, also ohne Verwendung von CaO, eine Substanz darzustellen, welche sich als identisch mit dem aus alkal. Kaffeeabsud gewonnenen Coffearin erwies. Das Coffearin ist demnach als solches in den rohen Kaffeebohnen enthalten, allerdings nur in sehr geringer Menge. Der Körper wurde aus drei verschiedenen Sorten von Coffea arabica u. aus Coffea Liberica dargestellt, so daſs er als stetiger Kaffeebestandteil zu betrachten ist. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 279—81. 15/8. [20/7.].) WOY.

Ludwig Paul, *Über die gegenseitigen Beziehungen der Safranine, Mauveïne, Induline, Indazine, Naphtylrot und -blau, Rosinduline und Magdalarot.* (Chem.-Ztg. **28**. 777—80. 17/8.) PRAGER.

G. Patein, *Die in Essigsäure löslichen Albumosen und die Albumosurie nach Bence-Jones.* Vf. stellt die Literatur über die in Essigsäure l. Albumosen zusammen, welche dadurch charakterisiert sind, daſs sie 1. gänzlich koagulierbar sind durch Hitze in neutraler oder schwach saurer Lsg.; — 2. durch Hitze nicht gerinnen in essigsaurer Lsg., sobald die saure Rk. nicht mehr sehr schwach ist; — 3. durch A. gefällt werden, wenn derselbe in einer Menge zugesetzt wird, daſs die Fl. 50% A. enthält. — 4. Diese Albumosen werden in der Kälte durch HNO_3 gefällt; der Nd. verschwindet beim Kochen nicht u. kann sich mitunter in 95%igem A. lösen. — 5. Sie fallen gewöhnlich nicht durch $MgSO_4$; wenn damit ein Nd. entsteht, so ist ein in Essigsäure l. Globulin anwesend. Bezüglich der Eigenschaften der BENCE-JONESschen Albumose vgl. PATEIN und MICHEL, S. 467. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 580—84; **20**. 12—15. 49—54. Juni u. Juli.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

A. W. K. de Jong und **W. R. Tromp de Haas**, *Die Samen von Palaquium oblongifolium.* Die 85% der Samen ausmachenden Kerne enthielten 32,5% Fett, 4,8% Eiweiſsstoffe, 2,1% Rohfaser, 1,6% Asche, 45% W., 14% Kohlehydrate. Das Fett hatte F. 40°, Säurezahl 4,2; Ätherzahl 197; Verseifungszahl 201,5; Jodzahl 34,3; HEHNERsche Zahl 95,9 und berechnet 10,77% Glyceride, 95,53% nichtflüchtige Fettsäuren, 38,08% Ölsäure. Die Fettsäuren hatten F. 60°, Säurezahl 203. Die gesättigten Fettsäuren, F. 67,5°, waren ein Gemenge von 90% Stearin- u. 10% Palmitinsäure. Im ganzen besteht das Fett aus 57,5% Stearinen, 36% Oleïnen u.

6,5% Palmitinen. (Chem.-Ztg. **28**. 780. 17/8. Buitenzorg. Agrikulturchemisches Lab. des bot. Gartens.) Woy.

P. Lemeland, *Über das Harz von „Mangifera indica L.“*. Die zu den Terebinthiaceen gehörige Mangifera indica liefert Früchte und ein Harz, die als antidiarrhoisches Mittel in den Tropen seit lange bekannt sind. Das Harz ist nur zum Teil in W. l.; der unl. Anteil liefert einen zähen, sich aufblähenden Schleim; letzterer beträgt 60,6% der ganzen M. — Der l. Teil ist linksdrehend ($\alpha_D = -25° 33'$). In A. l. Substanz scheint das Harz nicht zu enthalten. Es besitzt ein oxydierendes Enzym. Die Asche (3,35%) setzt sich hauptsächlich aus Kalksalzen neben geringen Mengen Kali und Eisen zusammen. Unter den organ. Bestandteilen des Harzes befinden sich Kohlehydrate, die bei der Hydrolyse Galaktose u. Arabinose liefern. Sein Gehalt an Galaktanen beträgt, in Galaktose ausgedrückt, für die Trockensubstanz 30,36%, an Pentosanen (in Pentosen ausgedrückt) 42,1%. Der in W. unl. Anteil ergab bei der Hydrolyse durch H_2SO_4 (3%ige) ebenfalls Galaktose und Pentosen. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 584—93. 16/6.) Proskauer.

Em. Bourquelot u. **L. Marchadier**, *Über die durch ein indirekt oxydierendes Enzym (Anaeroxydase) auf Vanillin u. Morphin hervorgerufene Reaktion.* (J. Pharm. Chim. [6] **20**. 5—10. — C. **1904**. II. 459.) Proskauer.

Francesco Todaro, *Untersuchungen über den Einfluſs der Temperatur auf die Keimung einiger Samen.* Verss. mit *Lolium italicum*, *Trifolium pratense*, *Trifolium repens*, *Lotus corniculatus*, *Medicago sativa*, *Onobrychis sativa* und *Hedysarum coronarium* ergaben: a) Starke Temperaturschwankungen bringen im Felde nur eine Verzögerung von einigen Tagen im Entstehen der Pflänzchen. b) Laboratoriumsverss. bei hoher Temperatur und geringen Schwankungen zeigten stets eine Beschleunigung der Keimung, gaben meist einen geringeren %-Gehalt an harten Samen und eine stärkere Entw. in den jungen Trieben. c) Gewöhnlich stimmten die Resultate der Keimung im Felde mit den im Laboratorium, natürlich nicht genau in der Zahl, überein, so daſs man aus ihnen auf die Ergebnisse im Felde schlieſsen kann. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 453—62.) Roth-Breslau.

Oefele, *Einheitliche Zusammensetzung normalen Kotes.* Vf. hat in seiner Koprologie Grenzwerte für die Zus. eines n. Kotes gegeben. Er zeigt an einem Beispiel, mit welcher Exaktheit normale Verdauungsorgane arbeiten, und selbst kleine Störungen in der Arbeit einzelner Verdauungsorgane sich charakteristisch in der chemischen Zus. des Kotes ausdrücken. (Z. f. öffent. Ch. **10**. 260—61. 30/7. [11/7.] Bad Neuenahr.) Woy.

A. Mosso und **G. Galeotti**, *Die physiologische Wirkung des Alkohols in groſsen Höhen.* Während in der Ebene, in Turin, die Einführung von 40 ccm A. wesentliche Veränderungen im Organismus hervorriefen, übte in verd. Luft auf dem Gipfel von Monte Rosa dieselbe Menge A. so gut wie keine Wirkung aus. Weder eine Erhöhung der Temperatur, noch eine Änderung in der Atmung lieſs sich erkennen, nur die Menge von CO_2 in der ausgeatmeten Luft stieg an, ebenso wie in der Ebene. Man muſs nach diesen Verss. annehmen, daſs die Empfindlichkeit der nervösen Zellen gegen A. in gröſseren Höhen abnimmt, ohne eine Erklärung dafür bisher geben zu können. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 3—12. 3/7.) Roth-Breslau.

J. O. Wakelin Barratt, *Tödliche Konzentration von Säuren und Basen gegenüber Paramoecium aurelia.* Bestimmte Mengen Paramoecia wurden in gut gereinig-

tem und durch Centrifugieren kons. Zustande bei 16—18° mit SS. und Alkalilsgg. in absteigenden molekularen Konzentrationen zusammengebracht; eine Kontrolle der zum Teil sehr verd. Lsgg. geschah durch Leitfähigkeitsmessungen. Die angewandten SS. zerfallen in 3 Gruppen: starke SS., mäfsig starke organische SS. und schwache SS., und analog die Basen: starke Alkalien, NH_4, Anilin. — In 0,0001-n. Lsg. sind die starken Mineralsäuren nahezu gleich tödlich; noch rascher wirken in derselben Konzentration Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure. Die schwachen SS. zeigen Giftwirkung erst in höherer Konzentration, HCN in 0,3-n. Lsg. Bei Berücksichtigung der Ionenkonzentration ergibt sich, dafs die schwachen Säuren bei niedrigerer Ionenkonzentration als die starken tödlich wirken. Ähnliches gilt für den Vergleich starker und schwacher Basen. Eine $4{,}8 \cdot 10^{-6}$-n. Anilinlsg. ist gleich wirksam wie eine $1960 \cdot 10^{-6}$-n. LiOH-Lsg. Die Lsgg. der Hydroxyde von Ca, Sr, Ba wirken rascher als die von K, Na und Li in äquivalenter Konzentration. Der Unterschied der einzelnen Metalle geht der Anordnung im periodischen System parallel. — Der grofse Unterschied der Ionenkonzentration von SS. und Basen für den gleichen toxischen Effekt beweist, dafs die Einw. nicht hydrolytischer Art ist. (Proc. Royal Soc. London **74**. 100—4. 10/8. [16/6.*] Göttingen. Physiol. Institut.)
MITTASCH.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Henri Imbert, Cellier u. Ros, *Eine neue Verfälschung von Milch.* Im Februar 1903 fielen dem Marktverkehr entnommene Milchproben auf, die ungewöhnlich hohe Fettgehalte nach GERBER hatten, bis 12%, während der Gefrierpunkt gegenüber n. Milch eine deutliche Erniedrigung, bis 0,515°, zeigte. Die Milchproben waren gewässert, möglicherweise auch entrahmt, aber zur Vortäuschung eines n. Fettgehaltes mit irgend einer Fettemulsion versetzt, durch deren übermäfsigen Zusatz sich die Proben verdächtig gemacht hatten. (Rev. intern. falsific. **17**. 72—73. Mai—Juni. Montpellier.)
WOY.

Raoul Roche, *Fälschung von Milch durch Zusatz fremder Fette.* Vf. bestätigt die Beobachtungen von IMBERT, CELLIER und ROS (s. vorst. Ref.). Er untersuchte im Juni eine in Paris verkaufte Milch, die als Ursache von Magenbeschwerden angesehen worden war. Die Milch enthielt bei einer D. 1,019 in 100 ccm 16,75 g Trockensubstanz, 8,41 g Fett, 0,553 g Asche. (Rev. intern. falsific. **17**. 73. 1/7. Paris.)
WOY.

H. Lührig, *Die Zusammensetzung des Enteneies mit Rücksicht auf seine Verwendung bei der Herstellung von Eierteigwaren.* Vf. fand in 100 g Dottermasse von Enteneiern 1,255 g Gesamt-P_2O_5, davon 0,861 g = 9,78% Lecithin-P_2O_5, und zwar 0,643 g direkt in Ä. l. = 7,30% und 0,218 g weiter in A. l. = 2,48%. Von dem Reste der P_2O_5 kamen 0,178 g auf Nukleïde, 0,216 g auf unl. Phosphate oder Glycerinphosphorsäure und deren Verbb. 19 Enteneier hatten im Mittel ein Gesamtgewicht von 67,7 g, Eiinhalt 59,96 g = 88,6% Dotter 23,96 g = 35,4%, Eiweifs 36,00 g = 53,2%, Lecithin-P_2O_5 im Eigelb 0,205 g, Gesamt-P_2O_5 im Eigelb 0,299 g, Ätherextrakt des Eigelbes 8,13 g. Nach dem Vorbilde von JUCKENACK gibt Vf. eine Tabelle, aus welcher auf Grund der ermittelten Gehalte an Lecithin-P_2O_5 und Ä.-Extrakt in Eierteigware die Stückzahl verwendeter Enteneier auf $^1/_2$ kg Mehl entnommen werden kann. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 181—88. 1/8. Chemnitz. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)
WOY.

H. Will und R. Braun, *Bemerkungen zu der Mitteilung von Hjelte Claussen:*

Über die Sarcinakrankheit des Bieres und ihre Erreger (vgl. Z. f. ges. Brauw. **27**. 117; C. **1904**. I. 1028). Die zur Desinfektion von Gerätschaften verwendete 5%ige Lsg. von Ammoniumfluorid reicht völlig aus, um die Sarcine zu töten; Gummischläuche werden mit der 0,5%igen Lsg. 12, noch besser 24 Stdn. lang behandelt. Dieselben Fluorammoniumlsgg. dürfen nicht zu oft und zu lange wiederbenutzt werden. Von den Vff. und von anderer Seite ausgeführte ähnliche Verss., wie sie CLAUSSEN anstellte, führten nur teilweise zu den von letzterem erhaltenen Resultaten. Nach Vermischung eines sarcinakranken Bieres mit einer 1%igen Fluorammoniumlsg. zu gleichen Teilen kam nach ½-stünd. Einw. selbst in ammoniakal. Hefew. noch Sarcina zur Entw. Andererseits entwickelte sich eine Sarcinareinkultur, die vorher nicht in ammoniakal. Hefew. wuchs, darin sehr stark, nachdem sie ca. 14 Tage lang ungünstigen Bedingungen ausgesetzt war. Aus anderen Verss. liefs sich der Schluſs ziehen, daſs durch sehr niedrige Konzentrationen von Fluoriden die Vermehrung von Sarcina in kranken Bieren angeregt würde.

Vff. haben keine Veranlassung, das ammoniakal. Hefew. als analytisches Mittel aufzugeben, da es nach allen praktischen Erfahrungen sich bei Unterss. im Brauereibetrieb bewährt hat. (Z. f. ges. Brauw. **27**. 462—63. 23/6. [Mai.] München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) PROSKAUER.

O. Mohr, *Kohlensäurebindung, Viskosität und Schaumhaltigkeit.* Die CO_2 ist im Biere in Form einer Suspension enthalten. Hohe Viskosität des Bieres erhöht die Haltbarkeit der Suspension und bewirkt eine gute Bindung der CO_2. Vf. studierte den Einfluſs der Bierbestandteile auf die Viskosität. Mittels des OSTWALDschen Viskosimeters bestimmt, zeigte sich bei Alkohollsgg. eine Abnahme der Viskosität mit steigendem Gehalt an A., bis diese bei etwa 46 Gew.-% A. ein Maximum erreichte. Die Auslaufszeit, auf W. = 100 bezogen, ist auf das Dreifache gestiegen; man hat es augenscheinlich bei dieser A.-Konzentration mit einer chem. Verb. von A. mit W. (vielleicht $C_2H_5 \cdot OH + 3H_2O$) zu tun. Diese Methode läſst sich annähernd genau alkoholometrisch verwerten. Vf. hat in einer Tabelle die Viskosität der A.-Wassermischungen zusammengestellt. — Die Beeinflussung der Viskosität durch Dextrin ist eine sehr erhebliche; viel schwächer ist diejenige durch Maltose u. Glycerin, u. noch geringer war der Einfluſs der Mineralstoffe. Eigentümliche Unterschiede zeigten sich zwischen den Kalium- u. Natriumsalzen. KCl-Lsgg. waren weniger viskos als W. — Wie Verss. mit Kaseïn, Pepton und Asparagin erwiesen, nimmt die Viskosität der Eiweiſsstoffe mit deren weitergehendem Abbau stark ab. Maſsgebend für die Viskosität eines Bieres sind ausschlieſslich Extrakt- und Alkoholgehalt. Da nun das Extrakt viel stärker die Viskosität steigert, als der Alkoholgehalt, so folgt daraus, daſs zur Erzielung viskoser Biere, von denen man gute CO_2-Haltung erwarten darf, niederer Vergärungsgrad empfehlenswert ist, besonders wenn man mit Stammwürzen niederer Konzentration arbeitet. (Wchschr. f. Brauerei **21**. 363—68. 25/6. Inst. f. Gärungsgewerbe.) PROSKAUER.

H. Matthes, *Über Zeolith, ein neues Fleischkonservierungssalz.* Das von der Firma HERBRECHTER & CO.-Dortmund unter der Bezeichnung „Zeolith“ in den Handel gebrachte Fleischkonservierungssalz enthält 16% W., 0,40% NaF, 15% Na_2HPO_4, 51% NaCl, 17% Na-Acetat. Es gehört daher zu den gesetzlich verbotenen Konservierungsmitteln. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 281—82. 15/8. [10/8.] Jena. Inst. für Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie der Univ.) WOY.

E. H. Jenkins, *7. Jahresbericht der Landwirtschaftlichen Versuchsstation des Staates Connecticut.* Im Jahre 1903 wurden 1867 Analysen ausgeführt. Die durchschnittliche Zus. der im August verkauften *Milch* war 12,63% Trockensubstanz

und 4,13% Fett. 11% der untersuchten Milchproben waren verfälscht. Von 211 Proben *Fruchtwasser* und *Brauselimonaden* waren 24 Proben parfümiert, 6 waren durch Cochenille, 6 durch nicht identifizierte Farbstoffe gefärbt. 50 Proben enthielten Salicylsäure, 16 Benzoesäure, 5 Stärkezucker. Von 18 Proben *eingekochter Früchte* enthielten 2 Proben nur Stärkezucker, 2 nur Saccharin, 2 ein Gemisch Saccharin und Rohrzucker, 12 Benzoesäure, 3 Salicylsäure, fast alle etwas Alaun. Zur Best. desselben wurden 5 g in Platinschale verascht, die Asche mit HCl aufgenommen und wenn nötig SiO_2 abgeschieden. Al_2O_3 wurde in ammoniakalischer Lsg. durch einen Zusatz von Na-Phosphat gefällt, der Nd. durch Zusatz von HCl eben in Lsg. gebracht und bei 50° durch Zusatz eines grofsen Überschusses Ammoniumacetat und 4 ccm 80%iger Essigsäure wiederum gefällt. Der Nd. wird ausgewaschen, geglüht und gewogen, mit Soda geschmolzen, in der Schmelze Fe_2O_3 und P_2O_5 gesondert bestimmt und vom gefundenen Gewicht abgezogen, wobei Al_2O_3 verbleibt. Die Verfälschung von *Schweineschmalz* nimmt wieder zu. Während im Jahre 1896 36,5%, 1900 nur 6,2% der untersuchten Proben verfälscht waren, waren es 1902 33,1%, besonders ist Baumwollstearin beliebt. *Schwarzer Pfeffer* war durch gemahlenes Getreide verfälscht, in dem noch allerlei Unkräuter, wie Polygonum convolvulus, Setaria viridis, S. glauca, vorkamen. Andere Proben enthielten gemahlene Kokosnufsschalen. Zur Erhöhung der Schärfe der verfälschten Pulver war Cayennepfeffer benutzt worden. (Rev. intern. falsific. **17**. 67—72. Mai-Juni. New-Haven.) WOY.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Osmond u. **G. Cartaud**, *Kristallitische Formen in Kristallen.* Über das Auftreten kristallitischer Formen in der Mikrostruktur von Legierungen, insbesondere Bronzen, sowie deren Beobachtung nach erfolgter Anätzung und mögliche Entstehungsweise werden Mitteilungen gemacht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 404—6. [8/8.*].) MITTASCH.

G. Doby und **G. Melczer**, *Über das Achsenverhältnis und die chemische Zusammensetzung einiger Titaneisen.* Vff. bestimmten das Achsenverhältnis, die D. u. die chemische Zus. der VV. von Snarum (1, 2), Tvedestrand (3, 4), vom Ilmengebirge (5), von Kragerö (6, 7), SUSTSCHINSKY solches von Prägraten (8). Aus der Tabelle ist der enge Zusammenhang zwischen chemischer Beschaffenheit, D. und kristallographischer Struktur ersichtlich, die c-Achse ist nämlich um so länger, je gröfser der Titansäuregehalt, und je kleiner die D. ist.

	Achsenverhältnis	D.	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	CaO	MgO	Summe
1.	1 : 1,368	5,041	5,665	0,109	93,503	Sp.	—	1,098	100,375
2.			5,665	—	93,624	—	—	1,098	100,387
3.	1 : 1,3716	4,910	21,576	8,044	70,392	—	—	—	100,012
4.			21,576	11,945	66,078	—	—	—	99,599
5.	1 : 1,3772	4,852	47,679	19,7	33,905	—	—	0,350	101,634
6.	1 : 1,379	4,614	49,684	15,724	34,506	—	0,075	—	99,989
7.			49,684	28,839	20,874	—	—	0,075	99,472
8.	1 : 1,3844	—	57,23	—	40,31	0,11	1,15	1,22	100,76 [1].

[1]) Inkl. 0,74 Al_2O_3.

(Z. f. Kristall. **39**. 526—40.) ETZOLD.

George Lemoine und **Paul Lemoine**, *Chemische und geologische Untersuchung verschiedener Quellen des nördlichen Madagaskar.* Nach Temperatur und Zus. zerfallen die Quellen in drei Gruppen: Zunächst solche mit recht hoher Temperatur und hohem Natriumdicarbonatgehalt. Dieselben entspringen nahe der Grenze zwischen Liassandstein und einem metamorphen Gesteinskomplex, bald in jenem, bald in diesem. Dazu gehören die 500 m voneinander entfernten Andranomafanaquellen bei Mangily in der Provinz Vohemar, 58,5°, bezw. 59,5°, schwacher H_2S-Geruch, Analyse 1 und 2; die Ankatokoquelle, etwas östlich von Ambakirano im Andavakoeratale, 60—62°, Analyse 3; die Andranomandevyquelle, östlich von Ambohipiraka, Analyse 4; die Ankemadozoquelle nahe der vorigen (5); die Ramenaquelle beim Dorf Antseva, 64,5°, schwacher H_2S-Geruch (6). Der zweiten Gruppe gehören gleichfalls recht alkalische, aber wenige warme Quellen an, die an keinen bestimmten geologischen Horizont gebunden sind. Vertreter: eine Quelle im Rodotale bei Boriravina, ca. 30°, aus metamorphem Gestein entstammend, aber aus jurassischen Schichten entspringend (daher das reichliche Calciumcarbonat) (7); die Sakaramyquelle beim gleichnamigen Lager inmitten eines Basaltgebietes (8), 29°. Die übrigen Analysen beziehen sich auf gewöhnliches Trinkwasser, nämlich 9 aus dem Belle-Étape-See, einem abflußlosen Maar, in dem sich das Meteorwasser ansammelt, 10 aus der Ambohimarinaquelle beim gleichnamigen, früher befestigten Hügel und 11 aus der Dover-Castle-Quelle am Fuße des gleichnamigen Massivs. — 1, 6, 9, 10 enthalten keine Nitrate, 7, 8, 11 Spuren, 2—5 wägbare Mengen von solchen. Die Angaben sämtlich in ‰.

	$NHCO_3$	$KHCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	SO_3	Cl	Al_2O_3, Fe_2O_3	SiO_2	Rückstand bei 100°
1.	0,19	—	0,11	0,004	—	0,21	0,01	—	0,02	0,73
2.	0,12	Sp.	0,07	0,01	?	0,35	0,02	0,006	0,08	0,90
3.	0,49	0,03	0,14	0,02	—	0,54	0,21 ?	Sp.	0,14	1,79
4.	1,27	0,08	0,05	0,01	?	0,03	0,07	0,005	0,10	1,48
5.	0,46	0,03	0,09	0,03	0,09	0,20	0,07	Sp.	0,07	1,025
6.	1,58	0,23	0,04	0,02	—	0,05	0,07	?	0,10	—
7.	0,16	—	0,56	0,09	0,15	0,02	0,02	0,02	0,02	1,09
8.	0,48	—	0,27	0,30	—	—	nicht best.	0,01	0,01	1,14
9.	0,01	—	0,06 ?	0,01	—	0,01	0,02 ?	—	0,01	0,07
10.	0,01 ?	—	0,39	0,16	—	0,04	0,03	0,04	0,01	1,59?
11.	0,02	Sp.	0,23	0,03	?	0,32	0,05	—	0,05	1,01.

(C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 248—54.) HAZARD.

D. Ingerman, *Sumpfeiseners.* Bei der Unters. einiger Eisenerzmuster aus Nordbrabant hat sich, wenn der P-Gehalt durch Auflösen der Substanz in HCl u. nachfolgende Behandlung mit Molybdat bestimmt wurde, ein anderes Resultat ergeben, als wenn die Substanz mit Soda und Salpeter geschm. und dann der Molybdatbehandlung unterworfen wurde. Man muß hieraus schließen, daß ein Teil des im Erz enthaltenen P an Fe gebunden ist; vermutlich handelt es sich um ein Eisenphosphid von der Formel Fe_4P_3. (Pharmaceutisch Weekblad **41**. 486—88. 28/5.) HENLE.

Alberto Pelloux, *Beiträge zur Mineralogie von Sardinien. I. Atacamit, Valentinit, Leadhillit, Caledonit, Linarit und andere Mineralien von Argentiera della Nurra (Portotorres).* Im Anschluß an die Mitteilungen von LOVISATO über den Burnonit (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **11**. II. 357; C. **1903**. I. 416; II.

1467) und von Rimatori über die Zinkblende von Sardinien (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. I. 263; C. **1903**. I. 1274) beschreibt Vf. zunächst geologisch das Lager von Argentiera della Nurra. Kristallographisch näher charakterisiert werden von den daselbst aufgefundenen, zahlreichen Mineralien: *Atacamit*, vergesellschaftet mit *Linarit*, *Valentinit*, *Cerussit*, *Anglesit*, *Leadhillit* und *Caledonit*. Über einen anscheinend mit *Cyanotrichit* oder *Lettsomit* identischen Mineral sollen noch Unterss. folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 34—42. 3/7.*) Roth-Breslau.

Domenico Lovisato, *Vanadinit, Descloizit, Mimetit und Stolzit aus dem Kupferbergwerk von Bena (d)e Padru bei Osieri (Sassari)*. Der *Vanadinit* (vgl. Vf., Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 81; C. **1903**. II. 801) enthielt nach der Analyse von Rimatori in %: V_2O_5 19,55, PbO 77,97, Cl 0,95 und P_2O_5 in Spuren. Nach Artini handelt es sich bei dem von Rimatori untersuchten Erz der Zus. V_2O_5 26,04, PbO 52,08, CuO 10,6, Fe_2O_3 + Mn_2O_3 + ZnO 11,91, P_2O_5 und Cl in Spuren, um eine Varietät oder mehre Varietäten in isomorpher Mischung von *Descloizit*. Ein *Mimetit* ergab in %: $PbCl_2$ 9,55, PbO 67,29 und As_2O_5 + P_2O_5 23,16. Neben diesem fand sich noch der in Europa höchst seltene *Stolzit*. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 43—50. 3/7. [19/6.*].) Roth-Breslau.

G. Tschernik, *Über die Zusammensetzung eines skandinavischen Pyrochlors und der ihn begleitenden Mineralien*. Vf. bringt die Analyse nebst Beschreibung der angewandten analytischen Methoden dreier, in einem Syenitgestein aus der Umgebung von Sundsvale in Schweden eingeschlossenen Mineralien: 1. Pyrochlor, 2. Zirkon und 3. Titaneisenstein:

	CaO	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ce_2O_3	Y_2O_3	ThO_2	ZrO_2	TiO_2	Na_2O
1.	10,62	33,03	30,70	5,90	0,46	Spuren	4,65	9,11	2,35
2.	0,09	—	—	—	—	—	65,76	—	—
3.	0,06	—	—	—	—	—	—	52,50	—

	MgO	H_2O	F	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	MnO	Summe
1.	Spuren	1,37	2,17	in Abzug O = 2F = 0,91%				99,45
2.	Spuren	0,46	—	32,44	0,42	—	—	99,17
3.	0,79	—	—	—	—	44,32	1,36	99,03.

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 712—46. 20/7. [1/4.] St. Petersburg.) Dauge.

L. Hundeshagen, *Vorkommen von Platin in Wollastonit*. Das Mineral fand sich zusammen mit Grossularit auf Westsumatra in der Nähe von Lipongi. Vf. gibt noch einige Details über die Wahrscheinlichkeit der B. der Lager und eine Analyse des Platin haltenden Minerals. Der Wollastonit enthielt SiO_2 = 51,48%, CaO = 47,61, Manganoxyd 0,60%, wenig MgO und Fe_2O_3 und Al_2O_3. Der Gehalt in 1000 kg beträgt an Pt 6 g, an Au 4 g, an Ag 2 g, während andere ausgelesene Proben, mit 2% Bornit und Malachit 15—2300 g Au und 15—560 g Ag und nur Spuren von Pt für die Metertonne enthielten. Das V. von Platin im indischen Archipel ist ungewöhnlich. (Chem. News **90**. 77—78.) Meusser.

P. Hermann, *Über Anglesit von Monteponi (Sardinien)*. Eine Suite schöner Kristalle werden kristallographisch untersucht und beschrieben, aufserdem werden alle in der Literatur über den Anglesit überhaupt vorhandenen kristallographischen Angaben zusammengestellt. (Z. f. Kristall. **39**. 463—504.) Etzold.

K. Zimányi, *Über den grünen Apatit von Malmberget in Schweden*. Nach

Loczka liegt ein Fluorapatit mit etwas über 0,5% Cl vor, dessen Achsenlänge Vf. als c = 0,7320 bestimmte. Die kristallographischen Details sind im Original nachzulesen. (Z. f. Kristall. **39**. 505—19.) Etzold.

J. Loczka, *Chemische Analyse des Lorandits von Alchar in Macedonien und des Claudetits von Szomolnok in Ungarn.* Der *Lorandit* hatte im Mittel D. 5,5325, bestand aus 18,99 S, 22,30 As, 59,76 Tl und hat demnach die Formel $TlAsS_2$. — Der *Claudetit* ergab 75,99 As, 0,17 unl. Rückstand und (aus der Differenz) 23,84 O, seine Zus. ist also As_2O_3. (Z. f. Kristall. **39**. 520—25.) Etzold.

Analytische Chemie.

M. Wendriner, *Der R. Jellersche Apparat zur Bestimmung geringer Mengen von Kohlensäure und Grubengas in den ausziehenden Grubenwetterströmen.* Der Jellersche App. (Z. f. angew. Ch. **1896**. 692; C. **97**. I. 74) ist trotz seiner grofsen Genauigkeit und Einfachheit der Bedienung nur wenig bekannt geworden. Er verdient aber die weiteste Verbreitung, zu deren Beförderung Vf. nochmals eine Beschreibung des App. in vereinfachter Form mit einigen Verbesserungen gibt. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1062—68. 29/7. [4/6.] Zabrze. O.-S.) Woy.

Ph. Schneider, *Ein neuer Veraschungsapparat.* In einem Bunsenschen Verbrennungsofen sind die Seitenkacheln umgelegt in der Weise, dafs die Zapfen nach der Innenseite des Ofens gerichtet sind. In dem entstandenen Hohlraum ist eine Rinne eingelegt, welche aus einer Asbestplatte mit Drahtnetzeinlage von der Länge des Ofens und etwa 20 cm Breite halbcylindrisch gebogen ist, so dafs sie auf den Zapfen der Seitenkacheln anliegt. Dadurch ist ein Spalt zwischen der Rinne und den Seitenkacheln hergestellt, durch welchen die Flammengase hindurchschlagen. Das Innere der Rinne hat einen Querdurchmesser von etwa 9 cm, sie kann kleinere Schalen, Tiegel etc. bequem aufnehmen. Zum Zusammenhalten der Wärme innerhalb der Rinne dienen Deckkacheln, wie sie beim Glaserschen Verbrennungsofen gebraucht werden. Die beiden offenen Enden der Rinne sind durch Asbestplatten verschlossen. Beim Gebrauch des Ofens zu Veraschungen wird zunächst bei offener Rinne die Substanz langsam erhitzt, bis sie verkohlt ist. Dann werden die Deckkacheln aufgesetzt und die Hitze allmählich gesteigert. Es gelingt bei den meisten Substanzen leicht, so eine sehr vollständige Veraschung zu erzielen bei einer Temperatur, welche eine bei Tage eben sichtbare dunkle Rotglut nicht übersteigt. Die Verflüchtigung von Ammoniumsalzen erfolgt leicht und vollständig bereits bei offener Rinne. Ein grofser Vorzug des App. besteht darin, dafs eine gröfsere Anzahl von Analysen gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen ausgeführt werden kann. Die Vorrichtung kann in jedem Laboratorium selbst hergestellt werden oder ist durch die Firma C. Gerhardt, Bonn, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **28**. 781. 17/8. Bonn-Poppelsdorf. Inst. für Bodenlehre und Pflanzenbau der kgl. landwirtschaftl. Akademie.) Woy.

L'Hôte, *Herstellung von schwefliger Säure als Reagens.* Leitet man zur Herst. einer wss. Lsg. von SO_2 das Gas auch in frisch abgekochtes W. ein, so bildet sich gleichwohl alsbald SO_3. Um die wss. Lsg. völlig SO_3-frei zu erhalten, leite man SO_2 in eine Flasche mit sd. W. ein, fülle die Flasche schliefslich noch während des Einleitens mit sd. W. voll und verschliefse sie alsbald. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 305. 15/8.) Woy.

John Norman Collie, *Eine Methode zur raschen Elementaranalyse gewisser*

organischer Verbindungen. Das Verf. ist eine Modifikation der zuerst von SAUSSURE und PROUT beschriebenen Methode; die zu analysierende Substanz wird in einem bekannten Volumen O verbrannt und die in ihr enthaltene C- und H-Menge durch volumetrische Ablesungen ermittelt. Etwa 0,012—0,04 g Substanz werden in ein Verbrennungsrohr eingeführt, das in einem Ofen erhitzt werden kann; das Rohr wird sodann mit O gefüllt, dessen Volumen in der Weise ermittelt wird, daſs man den App. mittels einer Hg-Pumpe evakuiert und den O in ein Meſsgefäſs eintreten läſst. Man leitet dann den O in das Verbrennungsrohr zurück, erhitzt zur Rotglut, läſst die Gase mit Hilfe zweier Hg-Reservoire mehrere Male durch den App. hin- und herstreichen, evakuiert, miſst, leitet die Gase zwecks Absorption der CO_2 in ein KOH-haltiges Gefäſs ein und miſst wiederum. Aus den erhaltenen Zahlen läſst sich sowohl der C- wie der H-Gehalt der Substanz berechnen. — Die Methode kann nur auf Verbb. angewandt werden, die lediglich C u. H oder C, H und O enthalten, ferner nur dann, wenn die Verb. im Vakuum nicht merklich flüchtig ist; ihre Vorteile bestehen darin, daſs sie auſserordentlich genau ist, nur sehr wenig Substanz erfordert und in ca. 1 Stunde sich ausführen läſst. (J. Chem. Soc. London **85**. 1111—16. 31/7. London. University College.) HENLE.

Fritz von Konek u. **Arthur Zöhls**, *Quantitative Bestimmung von organischem Stickstoff mit Natriumperoxyd. Ein neues Protein- oder Aminoamidstickstoffbestimmungsverfahren in Mehlen.* In Fortführung der VON KONEKschen Verss. (S. 472) hat sich gezeigt, daſs die organischen N-Verbb. sich gegenüber Na_2O_2 sehr verschieden verhalten. Pyridin-, Chinolin- oder anderer heterocyklischer N läſst sich nicht vollständig durch Na_2O_2 in HNO_3 überführen, ebenso nicht der N der aromatischen Nitroverbb. Leicht dagegen gelingt die Überführung des aliphatisch gebundenen N. Das Na_2O_2-Verf. empfiehlt sich namentlich zur Best. des N in Mehlen. Etwa 0,5 g *Mehl* werden bei 100—102° getrocknet, in den gut vernickelten Stahlcylinder übergeführt, erst mit 12 g Na_2O_2 gemischt, dann mit weiteren 5—6 g Na_2O_2 und 1 g Persulfat-Weinsäuregemisch durchgeführt und nach Aufschrauben des Deckels durch glühenden Eisendraht entzündet. In der Lsg. der Reaktionsm. wird die gebildete HNO_3 nach DEVARDA bestimmt. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1093—95. 29/7. [11/4.] Budapest. Technol. Lab. der Chem. Central-Vers.-Station.) WOY.

E. E. Somermeier, *Formen, in denen Schwefel in Kohlen vorkommt, deren Verbrennungswärme und deren Einfluſs auf die Genauigkeit der nach Dulongs Formel berechneten Heizwerte.* (*Zweite Mitteilung.*) (Vgl. S. 257.) In der vorliegenden Abhandlung erörtert Vf. die bei der Oxydation von Pyrit stattfindenden Vorgänge, die Verbrennungswärme der Oxydationsprodd. u. deren Einfluſs auf den Heizwert der Kohle. Es wird gezeigt, daſs die Rkk., die bei der Oxydation von Pyrit eintreten, ungewiſs und variabel sind. So kann bei Einw. von W. und O_2 auf FeS_2 neben $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ entweder freier Schwefel, oder bei der Kohle verbleibende H_2SO_4, oder SO_2 entstehen, das entweicht. Wie Vf. im einzelnen ausführt, verliert die Kohle durch die Oxydation von Pyrit in jedem Falle an Heizwert, während sie an Gewicht zunimmt, ein Umstand, der sowohl in technischer, wie kommerzieller Beziehung von Wichtigkeit ist.

Nach WORMLEY (Report of the Ohio Geological Survey **1870**. 412) sollen Ohiokohlen beträchtliche Mengen Schwefel enthalten, die weder frei, noch an Fe gebunden sind. Vf. fand in 6 Proben mit 2,72—4,80% Gesamtschwefelgehalt 0,71 bis 2,70% anders, als an Fe gebundenen Schwefel. Daſs dieser Schwefel nicht in Form von Sulfiden oder Sulfaten zugegen sein kann, geht aus der Zus. der Asche hervor. Es bleibt deshalb nur übrig, daſs diese Menge S an C, bezw. an C u. H gebunden, also als organischer Schwefel in den Kohlen enthalten ist. Vf. nimmt

an, dafs die betreffende organische S-Verb. endothermisch ist, und beabsichtigt, die Frage nach der Natur dieser Verb. durch weitere Verss. zu klären. Bei den vorliegenden Proben sind die aus einer unkorrigierten (vgl. S. 257) Elementaranalyse mittels DULONGs Formel berechneten Heizwerte um 2 Kal. für jedes Prozent S zu hoch, aus der korrigierten Elementaranalyse berechnet, um 6 Kal. für jedes Prozent S zu niedrig. Es scheint, dafs DULONGs Formel, in Bezug auf den S nicht modifiziert und auf eine unkorrigierte Elementaranalyse angewendet, sehr befriedigende Resultate gibt. Dafs dies tatsächlich der Fall ist, geht aus den Zahlen für die Zus. und die Heizwerte von 94 Proben Ohiokohlen hervor, die Vf. einem noch nicht veröffentlichten Bericht des „Ohio Geological Survey" entnommen hat. Die Heizwerte wurden sowohl in einer MAHLERschen Bombe bestimmt, als nach DULONGs Formel berechnet. Bei Anwendung des BERTHELLOTschen Wertes 8140 für amorphe Kohle stimmen die mittels DULONGs Formel berechneten Heizwerte bei den meisten Proben fast vollkommen mit den in der Bombe bestimmten überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 764—80. Juli. [5/4.] Columbus. Ohio State Univ. Metallurgical Lab.) ALEXANDER.

H. Behrens, *Reaktionen für den mikrochemischen Nachweis organischer Basen.* In Fortführung seiner Arbeiten (Z. f. anal. Ch. **42**. 141; C. **1903**. I. 1434) behandelt Vf. den mikrochemischen Nachweis von Basen. Nach Besprechung der Gruppenkennzeichen wurden die drei Gruppen der homocyklischen, heterocyklischen Basen und der Alkaloide eingehend behandelt. Bezüglich der Einzelheiten mufs auf das Original verwiesen werden. (Z. f. anal. Ch. **43**. 333—55. Juli. [15/3.] Delft.) WOY.

C. O. Harz, *Jodparaffinöl, ein neues Mikroreagens und Einbettungsmedium.* Man löst 1 Teil Jod in 100 Teilen neutralen und farblosen Paraffinöls bei gelinder Wärme auf. Dieses Reagens ist eine ausgezeichnete Einbettungsfl. Stärkekörner werden durch dieses Reagens offenbar infolge Verschiedenheiten in der D. des molekularen Aufbaues der einzelnen Körner sehr verschieden gefärbt. So bewirkt es bei Kartoffelstärke eine Gelb- bis Dunkelgelbbraunfärbung der meisten Körner, wobei der Kern und eine ihm sich anreihende, oft pferdeschweifähnliche M. braun bis dunkelbraun erscheint. Einige wenige Prozente werden gebläut u. etwa ebenso viele bleiben farblos. Hierdurch erklärt sich auch das verschiedene Jodaufnahmevermögen der Stärke vor und nach der Verkleisterung. Vgl. HARZ, Alkohol **1898**. 116; C. **98**. I. 1018. (Z. f. wiss. Mikrosk. **21**. 25—27. 1/8. [22/6.] München.) WOY.

Karl Weigert, *Eine kleine Verbesserung der Hämatoxylin-Van Gieson-Methode.* Die Änderung besteht darin, dafs die der Säurefuchsin-Pikrinsäure-Behandlung vorausgehende Färbung nicht mit Alaunhämatoxylin, sondern mit Eisenhämatoxylin vorgenommen wird. Man löst einerseits 1 g Hämatoxylin in 100 ccm 96%ig. A., ferner 4 ccm der Eisenchloridlsg. des deutschen Arzneibuches + 1 ccm HCl, D. 1,124, in 95 ccm W., mischt zum Gebrauche gleiche Volumina, legt die Schnitte einige Minuten ein, spült sie mit W. ab, legt sie dann kurze Zeit in eine Mischung von 100 Vol. einer bei Zimmertemperatur gesättigten wss. Pikrinsäurelsg. + 10 Vol. einer 1%ig. wss. Säurefuchsinlsg., spült mit W. ab, entwässert mit 90%ig. A. und hellt mit Carbolxylol auf. (Z. f. wiss. Mikrosk. **21**. 1—5. 1/8. [22/5.] Frankfurt a/M.) WOY.

J. Froidevaux, *Nachweis von Alkalifluoriden in Fleisch und in Wurstwaren.* 30 g gut zerkleinertes Fleisch werden bei Rotglut mit Soda verascht, der noch kohlige Rückstand gepulvert und in wenig sd. W. aufgenommen. Man kocht am besten die Asche mit 5—6 ccm dest. W. im Platintiegel aus u. filtriert. Das Filtrat wird nach dem Erkalten mit HCl (2—3 ccm) und einigen Tropfen Helianthin über-

gossen und das Gemisch mit so viel einer gesättigten Ammoniumacetatlsg. zusammengebracht, daſs eine gelbe Färbung entsteht. Fügt man nun 1—2 ccm einer 20%igen $CaCl_2$-Lsg. zu der Mischung, so entsteht eine Trübung oder ein Nd., wenn Fluoride anwesend sind. Den Nd. kann man durch die Rk. mit konz. H_2SO_4 und Sand (SiO_2) als aus CaF_2 bestehend identifizieren. (J. Pharm. Chim. [6] **20**. 11—12. 1/7. Munizipallab. Paris.) PROSKAUER.

Tito Burnazzi, *Bestimmung der Phosphorsäure im Wein durch Titrierung des Molybdänniederschlages.* Vf. empfiehlt zur Best. von H_3PO_4 im Wein das PEMBERTONsche Verf., das auf der Best. von Phosphomolybdat mittels einer Lsg. von KOH (1 ccm derselben = 1 mg P_2O_5) beruht. Erforderlich sind: a) Ammoniummolybdat: 90 g desselben in etwas weniger als 1 l gel. u. mit NH_3 zum l aufgefüllt; b) eine k. gesättigte Ammoniumnitratlsg.; c) HNO_3, D. 1,4; d) KOH, bereitet durch Auffüllen von 326,5 ccm einer n. Lsg. auf 1 l; e) eine der KOH äquivalente H_2SO_4-Lsg.; f) eine Phenolphtaleïnlsg., 1 g in 1 l 60%ig. A. u. g) eine Ammoniumcitratlsg., entsprechend den offiziellen Vorschriften. — Man verfährt in der Weise, daſs man 100 ccm Wein in der Platinschale auf Sirupdicke einkocht, event. etwa eine Stunde noch bei 110° trocknet, mit 1—5 g eines Gemisches von 1 Tl. KNO_3 + 3 Tln. Na_2CO_3 erhitzt, nach Zerstörung der organischen Substanz mit wenig HNO_3 löst, im Becherglas mit 4—5 ccm Ammoniumcitratlsg. versetzt, mit NH_3 neutralisiert u. nach Zusatz von 5 ccm HNO_3, D. 1,4, und 15 ccm Ammoniumnitratlsg. bis zum Kochen erhitzt. Zu der noch sd. Fl. fügt man allmählich 40 ccm Ammoniummolybdatlsg., filtriert nach 10—12 Min. unter Dekantieren, wäscht den Nd. zunächst mit verd. HNO_3, dann mit W., bringt das Filter mit dem Nd. in ein Becherglas und läſst durch eine Bürette so viel der KOH-Lsg. hinzu, bis der Nd. völlig gel. ist. Alsdann titriert man nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit H_2SO_4 bis zum Verschwinden der Rotfärbung und erfährt so die Anzahl der zur Sättigung des Phosphormolybdats erforderlichen ccm KOH. Dieselbe ergibt mit 10 multipliziert die Menge P_2O_5 in 1 l Wein. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 489—94. Asti. Önolog. Vers.-Stat.) ROTH-Breslau.

A. Gutbier und **G. Brunner**, *Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons als Trisulfid und als Tetroxyd.* PETRICCIOLI und REUTER (Z. f. angew. Ch. **14**. 1179; C. **1902**. I. 67) haben bei der Best. des Sb als Sb_2S_3 keine befriedigenden Ergebnisse erhalten, die Best. als Sb_2O_4 soll sogar unter gar keinen Umständen zu empfehlen sein. Dieser Behauptung widersprechen zahlreiche, in der Literatur niedergelegte Erfahrungen anderer Analytiker, weshalb die Vff. die Richtigkeit der genannten beiden Methoden nochmals eingehend geprüft haben. Das als Ausgangmaterial benutzte reine Sb_2O_3 von KAHLBAUM enthielt 1,84% As_2O_3 und wurde durch Dest. im HCl-Strom gereinigt. Die Filtration des Sb_2S_3 geschah durch Asbestfilterröhrchen, die Überführung in schwarzes Sb_2S_3 durch Glühen im CO_2-Strom bei 160—180°. Das Ergebnis dieser Prüfung war, daſs die Best. des Sb als Sb_2S_3 leicht, bequem und mit den einfachsten Hilfsmitteln auszuführen ist und auch dem ungeübten Analytiker vorzügliche Resultate liefert. Ebenso gute Ergebnisse liefert die BUNSENsche Sb_2O_4-Methode, wenn man im engsten Anschlusse an die von BRUNCK (Z. f. anal. Ch. **34**. 171; C. **95**. II. 321) gegebenen Vorschriften arbeitet. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1137—43. 5/8. 1904. [Septbr. 1903.] Erlangen. Chem. Lab. der kgl. Univ.) WOY.

F. H. Alcock, *Eine volumetrische Bestimmung des Gehaltes von Chlorbariumlösungen.* Man gibt zur Lsg. einen geringen Überschuſs von Na_2SO_4 u. titriert das gebildete NaCl nach MOHR (Pharmaceutical Journal [4] **19**. 173. 6/8.) WOY.

Arthur C. Neish, *Eine neue Trennung des Thoriums von Cer, Lanthan und Didym durch m-Nitrobenzoesäure.* Die bekannten Methoden zur Best. des Thoriums in Monazitsanden sind nicht vollkommen befriedigend. Eine befriedigende Methode muſs eine genaue Trennung des Thoriums von Cer, Lanthan und Didym ermöglichen, muſs schnell und leicht ausführbar sein und ein Reagens erfordern, das nicht kostspielig und ohne A. anwendbar ist. Vf. teilt eine auf der Fällung des Thoriums durch m-Nitrobenzoesäure beruhende Methode mit, die diesen Ansprüchen genügen soll. An reinen Lsgg. hat Vf. zunächst die Wirkung einer Reihe von Fällungsmitteln, meist schwachen organischen SS., erprobt. Es wurde gefunden, daſs m-Nitrobenzoesäure Thorium aus einer neutralen Lsg. des Nitrats quantitativ als $Th(C_6H_4NO_2CO_2)_4$ ausfällt. Wird die Fällung wiederholt, so wird eine vollständige Trennung von Ce, La, Di erzielt. Diese Methode gibt gleich gute Resultate, wie die Kombinations- und Fumarsäuremethode (METZGER, Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 901; C. **1902**. II. 1391), ist aber schneller ausführbar und bietet keine Schwierigkeiten bei der Fällung und Filtration. Das Fällungsmittel ist billig (eine Trennung der m-Nitrobenzoesäure von ihren gleichzeitig entstehenden Isomeren ist unnötig) und erfordert keinen A.

Die Ausführung der Th-Best. im Monazitsand geschieht folgendermaſsen: 2 g des fein gepulverten Sandes werden in einem Porzellantiegel mit ca. 10—15 ccm konz. H_2SO_4 digeriert. Im Anfange muſs vorsichtig unter ständigem Rühren mit einem kleinen Glasstabe erhitzt werden, damit durch die entweichenden Gasblasen keine Verluste entstehen. Dann wird stärker erhitzt (auf einer heiſsen Platte), bis der Säureüberschuſs verdampft ist, neue S. zugegeben u. die Digestion fortgesetzt. Vf. setzte das Digerieren in der Regel einen ganzen Tag lang fort, doch sind schon nach 3 Stdn. die im Monazitsand enthaltenen Phosphate vollkommen in Sulfate umgewandelt. Am Ende der Digestionsdauer soll der Tiegelinhalt ca. 10 ccm betragen. Nach dem Abkühlen in Eisw. wird die M. tropfenweise von dem Glasstabe unter ständigem Rühren in ein Becherglas flieſsen gelassen, das 600 ccm auf 0° abgekühltes W. enthält. Wenn alle Fl. zugesetzt ist, wird der Tiegel selbst in das Becherglas gebracht u. am besten über Nacht stehen gelassen. Besteht die Probe aus gereinigtem, quarzfreiem Sand, so bleibt nur ein geringer Rückstand. Ist ein flockiger Nd. zugegen, so könnte dieser aus basischem Thoriumsulfat bestehen. Es ist dann am besten, von einer neuen Portion auszugehen, gröſsere Vorsicht beim Eintragen der M. in das Eisw. anzuwenden u. dafür Sorge zu tragen, daſs genügend freie S. vorhanden ist, um die M. ordentlich flüssig zu erhalten. Die Lsg. wird in ein groſses Becherglas filtriert, zum Sd. erhitzt und allmählich und unter ständigem Rühren mit sd., k. gesättigter Oxalsäurelsg. in groſsem Überschusse versetzt. Nach dem Abkühlen wird der kristallinische, aus den Oxalaten von Th, Ce, La und Di bestehende Nd. abfiltriert u. mit verd. Oxalsäurelsg. gewaschen. Der Oxalatnd. wird einige Stunden (am besten über Nacht) stehen gelassen. Nd. und Filter werden dann in das zur Fällung benutzte Becherglas zurückgebracht, 10—15 g KOH in Stücken und 25—30 ccm W. zugesetzt, die an den Wänden des Glases haftenden Anteile sorgfältig abgespült und zum Sd. erhitzt. Die Oxalate werden dabei in die Hydroxyde umgewandelt, bekommen ein milchiges Aussehen und werden durch Oxydation von Ce gelb. Die Lsg. wird dann auf ca. 300 ccm verd., filtriert und das Alkali mit W. vollkommen ausgewaschen. Die Hydroxyde werden in dem zur Fällung benutzten Becherglase in h. verd. HNO_3 (1 : 5) gelöst. Diese Lsg. wird auf dem Wasserbade nach Zusatz von W. wiederholt zur Trockne verdampft, damit jede Spur HNO_3 entfernt wird (Thorium-m-nitrobenzoat ist in verd. HNO_3 l.). Die Nitrate werden in 500—600 ccm W. gel., langsam u. unter ständigem Rühren 150—250 ccm m-Nitrobenzoesäurelsg. (3,5—4 g der S. werden bei 80° in 1 l W. gel. und nach dem Erkalten filtriert) zu-

gesetzt u. auf dem Wasserbade auf 60—80° erhitzt, bis sich der Nd. gut abgesetzt hat. Die Fl. wird abfiltriert und der Nd. zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter mit 5% Nitrobenzoesäurelsg. enthaltendem W. ausgewaschen. Der Nd. wird in h. verd. HNO_3 (1 : 5) gel., wobei die Lsg. wieder in das zur Fällung benutzte Becherglas fließen gelassen wird, das Filter mit h. W. gut ausgewaschen, die Lsg. auf 600 ccm verd., Methylorange bis zu deutlicher Rotfärbung u. 25 ccm m-Nitrobenzoesäurelsg. zugesetzt. Dann wird mit verd. NH_3 (1 : 10) neutralisiert, bis die Färbung blafsrot geworden ist. Dabei wird am besten eine Vergleichslsg. benutzt, die dieselbe Menge m-Nitrobenzoesäure und Indikator, sowie etwas weifses Pulver (pulverisierten Quarz) enthält. In dem Maße, wie die überschüssige HNO_3 neutralisiert wird, fällt das m-Nitrobenzoat wieder aus. Sobald die blafsrote Färbung erreicht ist, werden noch 50 ccm m-Nitrobenzoesäurelsg. zugesetzt, auf 60—80° erhitzt, der Nd. abfiltriert und ausgewaschen, feucht verascht, 15 Minuten lang vor dem Gebläse geglüht und als ThO_2 gewogen. — Da bei der Neutralisation mit NH_3 der Endpunkt nur schwierig festzustellen ist und nur schwer weifses ThO_2 erhalten wird, ist es besser, wenn auch etwas umständlicher, folgendermafsen zu verfahren: Aus der salpetersauren Lsg. der 1. Fällung wird das Thorium durch KOH als Hydroxyd ausgefällt, die Lsg. nach dem Verdünnen filtriert, der Nd. nach dem Auswaschen mit h. verd. HNO_3 (1 : 5) in das vorher benutzte Becherglas gespült, wie beim ersten Male wiederholt eingedampft, der Rückstand in 600 ccm W. gel., mit m-Nitrobenzoesäure gefällt, feucht verascht, geglüht und gewogen. — An den Analysen verschiedener Monazitsande wird gezeigt, dafs die m-Nitrobenzoesäuremethode sowohl in der ursprünglichen, wie in der modifizierten Form übereinstimmende Resultate mit der Kombinations- u. der Fumarsäuremethode gibt.

Das *Thorium-m-nitrobenzoat*, $Th(C_6H_4NO_2CO_2)_4$, zeigt in trocknem Zustande ein charakteristisches Verhalten. Es ist schneeweifs, sehr leicht und elektrisch. Bei Berührung mit einem Glasstabe wird das Pulver, wie Markkügelchen, zuerst angezogen und dann abgestofsen. Es ist deshalb auch unmöglich, den Nd. ohne Verlust in einen Platintiegel zu übertragen. Aus diesem Grunde mufs er feucht verascht werden. Das Thorium-m-nitrobenzoat ist radioaktiv. Seine Radioaktivität ist ca. $^1/_4$ so grofs, wie die des ThO_2, das bei seiner Veraschung entsteht. Bei sehr starkem Glühen mit zwei Gebläseflammen gibt das aus dem m-Nitrobenzoat erhaltene Oxyd, wie das aus Thoriumfumarat gewonnene (vgl. METZGER, l. c.) weifse Dämpfe ab. Thorium-m-nitrobenzoat ist l. in Aceton, unl. in A., Ä. u. W., ll. in verd. Mineralsäuren und Essigsäure. Weinsäure oder Tartrate lösen den Nd. zu einer Lsg., aus der Th weder durch NH_3 und KOH, noch durch Oxalsäure gefällt werden kann. Durch Oxalsäure wird das Nitrobenzoat in das Oxalat übergeführt, Na_2CO_3 führt es in einen flockigen, in überschüssiger Soda l. Nd. über. KOH zers. es unter B. von Thoriumhydroxyd. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 780—93. Juli. [1/5.] HAVEMEYER Hall. Columbia Univ. Quantitative Chem. Lab.) ALEXANDER.

Auguste Leuba, *Einwirkung von Salpetersäure und Essigsäure auf Alkalichromate.* Bei seiner Chromitanalyse (S. 477) benutzte Vf. zur Lsg. der Sodaschmelze HNO_3. Hierbei zeigte es sich, dafs die durch NH_3 gefällten Fe- u. Al-Hydroxyde immer etwas Cr enthielten. Verss. haben erwiesen, dafs HNO_3 stets auf Chromate reduzierend wirkt, selbst beim Stehen in der Kälte wurde Cr_2O_3 gebildet. Bei wiederholtem Abdampfen wurden bis 9% des benutzten $K_2Cr_2O_7$ unter Chromoxydbildung zers. Ebenso wirkt Essigsäure sowohl in der Wärme, wie in der Kälte ein. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 303—4. 15/8.) WOY.

M. Dittrich u. **K. Hassel**, *Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen.* VON KNORRE (Z. f. anal. Ch. **43**. 1; C. **1904**. I. 542) hat die Rich-

tigkeit der von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 1423; C. **1903**. I. 1375) angegebenen Trennungen des Mn von Cu, Zn, Cd, Ni und Mg angezweifelt. Bei seiner Nachuntersuchung hat v. KNORRE die von den Vff. angegebenen Substanzmengen völlig aufser Acht gelassen und statt etwa 1 g mehr als 3 g des Salzgemisches verwendet. Aber selbst bei diesen grofsen Mengen erhält man bei doppelter Fällung einen reinen Mn_3O_4-Nd. Vff. belegen durch neue Verss., dafs die am stärksten von v. KNORRE angegriffene Trennung von Mn und Cu auch in den Händen weniger Geübter glatt gelingt. Die Fällung des Mn durch langsames Erwärmen der k. mit Persulfat versetzten Fl. ist zweckmäfsiger, als wenn man nach v. KNORRE die Fl. rasch zum Sieden bringt, da in diesem Falle der Nd. flockig ist u. leicht andere Metalle mitreifst, bei der ersten Arbeitsweise aber feinpulverig nur sehr geringe Neigung zum Mitreifsen zeigt. (Z. f. anal. Ch. **42**. 382—87. Juli. [Mai]. Heidelberg. Lab. von Prof. DITTRICH.) WOY.

Andrew A. Blair, *Die Bismutatmethode zur Bestimmung von Mangan.* SCHNEIDER (DINGL. Pol. J. **269**. 224) hat eine Methode zur Best. von Mangan angegeben, die auf der Oxydation des Mangans mittels Wismutperoxyd u. Best. der gebildeten Übermangansäure durch H_2O_2 und titrierte Permanganatlsg. beruht. Diese Methode ist von REDDROP u. RAMAGE (J. Chem. Soc. London **67**. 268; C. **95**. I. 1042) und von BREARLEY und IBBOTSON („The Analysis of Steel Works Materials") modifiziert worden. Vf. empfiehlt die folgende Ausführungsform derselben:

Stahl. 1 g der Späne werden in einem 200 ccm-Erlenmeyerkolben in 50 ccm HNO_3 (D. 1,135) gelöst. Nach dem Erkalten werden ca. 0,5 g Natriumbismutat (dargestellt nach den Angaben von REDDROP u. RAMAGE, l. c.) zugefügt, einige Minuten lang erhitzt, SO_2, Ferrosulfat- oder Natriumthiosulfatlsg. in genügender Menge zugesetzt, um die Lsg. klar zu machen, und erhitzt, bis alle nitrosen Dämpfe ausgetrieben sind. Dann wird auf 15° abkühlen gelassen, überschüssiges Bismutat zugesetzt und einige Minuten lang gerührt. Darauf werden 50 ccm, im 130 ccm konz. HNO_3 enthaltendes W. zugefügt, durch ein auf einem Platinkonus befindliches Asbestfilter (im Original abgebildet) mittels der Saugpumpe in einem 300 ccm-Kolben filtriert und mit 50—100 ccm derselben S. ausgewaschen. In den Kolben wird aus einer mit der Standflasche heberartig verbundenen Pipette (im Original abgebildet) ein abgemessenes Volumen Ferrosulfatlsg. fliefsen gelassen u. mit Permanganatlsg. bis zu schwacher Rosafärbung zurücktitriert. Die Differenz zwischen der verbrauchten Menge $KMnO_4$ u. der zu dem betreffenden Volumen Ferrosulfatlsg. notwendigen Menge entspricht der in der Probe enthaltenen Menge Mn und wird aus dem Mn-Werte der Permanganatlsg berechnet. Bei Roheisen wird 1 g in 25 ccm HNO_3 (D. 1,135) in einem kleinen Becherglase gelöst, nach beendeter Einw. in einen 200 ccm-Kolben filtriert, mit 30 ccm derselben S. ausgewaschen u. weiter wie beim Stahl verfahren. Bei weichen Eisensorten ist es event. nötig, die Lsg. wiederholt mit Bismutat zu behandeln, damit der gebundene C vollkommen zers. wird.

Von Eisenerzen, die weniger als 2% Mn enthalten, wird 1 g in einem Platintiegel mit 4 ccm konz. H_2SO_4, 10 ccm W. u. 10—20 ccm HF behandelt und bis zum Entweichen von SO_3-Dämpfen eingedampft. Der abgekühlte Rückstand wird in 25 ccm HNO_3 (D. 1,135) gelöst. Bleibt kein beträchtlicher Rückstand, so wird die Lsg. in einen 200 ccm-Kolben gebracht, der Tiegel mit 25 ccm HNO_3 ausgespült u. weiter, wie oben, verfahren. Ist der Rückstand beträchtlich, so wird durch ein kleines Filter in ein Becherglas filtriert, mit W. ausgewaschen, das Filter verascht u. der Rückstand mit etwas $KHSO_4$ geschmolzen. Die Lsg. der Schmelze wird mit etwas HNO_3 versetzt, zusammen mit dem Hauptfiltrate fast zur Trockne verdampft, mit HNO_3 (D. 1,135) aufgenommen und weiter in der gewöhnlichen Weise verfahren.

Manganerze oder manganreiche Eisenerze werden wie Eisenerze aufgeschlossen, die salpetersaure Lsg. in eine 500 ccm-Flasche übertragen, zur Marke aufgefüllt und aus einer gut kalibrierten Pipette so viel abgemessen, daſs die Lsg. nach dem Auffüllen auf 50—60 ccm (mit HNO_3 D. 1,135) 1—2% Mn enthält. Bei 50%igen Erzen z. B. werden 10 ccm der Lsg., 10 ccm HNO_3 (D. 1,4) und 30 ccm W. verwendet. Da in diesem Falle Mn in 0,02 g Erz bestimmt wird, beeinflussen kleine Differenzen die Resultate stark, weshalb Duplikatsanalysen ausgeführt werden müssen. Bei Erzen, die nur 5—10% Mn enthalten, ist es besser, die Lsg. nur auf 100 ccm, als auf 500 ccm zu bringen. — **Ferromangan** wird wie Stahl aufgeschlossen, die Lsg. auf 500—1000 ccm gebracht und wie bei Manganerzen verfahren. — Cr-haltige Stahlsorten bieten keine besonderen Schwierigkeiten, Wohaltige müssen von Wolframsäure befreit werden. Zu diesem Zwecke werden die durch HNO_3 leicht zersetzbaren Sorten wie Roheisen behandelt. Muſs beim Aufschluſs HCl angewendet werden, so wird am besten mit Königswasser behandelt, zur Trockne verdampft, in HCl wieder aufgenommen und nach Zusatz einiger Tropfen HNO_3 mit W. verd., gekocht und filtriert. Dann wird durch wiederholtes Eindampfen mit HNO_3 jede Spur HCl entfernt u. schlieſslich wie bei gewöhnlichen Stahlsorten verfahren.

Permanganat- u. Ferrosulfatlsg. Lsgg., die 1 g $KMnO_4$ im l, sowie 12 g Ferroammoniumsulfat u. 50 ccm konz. H_2SO_4 im Liter enthalten, haben die geeignete Stärke. Da die Permanganatlsg. monatelang unverändert bleibt, die Ferrosulfatlsg. aber sich schnell verändert, müssen beide Lsgg. täglich (bezw. vor dem Gebrauche) möglichst unter den bei der Mn-Best. vorhandenen Bedingungen gegen einander eingestellt werden. Zu diesem Zwecke werden 50 ccm HNO_3 in einem 200 ccm-Kolben mit einer sehr kleinen Menge Bismutat versetzt, mit 50 ccm 3%igen HNO_3 verd., in einen 300 ccm-Kolben filtriert und mit 50 ccm 3%ig. HNO_3 ausgewaschen. Dann werden aus der Pipette 25 ccm Ferrosulfatlsg. zugesetzt und mit $KMnO_4$ bis zu schwacher Rosafärbung titriert. So wird der $KMnO_4$-Wert der Ferrosulfatlsg. erhalten. Die $KMnO_4$-Lsg. wird entweder in der üblichen Weise gegen Fe (Fe:Mn = 1 : 0,982 14), oder durch Titration einer Stahlsorte von bekanntem Mn-Gehalte, oder auch gegen eine reine $MnSO_4$-Lsg. eingestellt. Im letzteren Falle werden 1—3 g einer Lsg., die ca. 0,0035 g Mn in einem Gramm enthält, verwendet, u. genau wie bei der Mn-Best. im Stahl verfahren.

Die Rk. von Mn in salpetersaurer Lsg. gegen Natriumbismutat ist so scharf, daſs 0,000005 g Mn in 50 ccm Lsg. noch eine wahrnehmbare Färbung geben. Die angegebene Methode ist bei Materialien, die bis zu 2% Mn enthalten, die genaueste aller bekannten Methoden. Die Ggw. von HCl wirkt störend und muſs vermieden werden. Die Titration muſs sofort nach dem Zusatz der Ferrosulfatlsg. ausgeführt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 793—801. Juli. Philadelphia, Pa. Lab. of BOOTH, GARRETT and BLAIR.) ALEXANDER.

G. Baumert und **P. Holdefleiss**, *Nachweis und Bestimmung des Mangans in Trinkwasser*. Das Verf. der Vff. beruht auf einer Umkehrung des von WINKLER zur Sauerstoffbest. in W. bestimmten Verf., das auf den Rkk. beruht:

$$2Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2Mn(OH)_3$$
$$2Mn(OH)_3 + 6HCl + 2KJ = 2MnCl_2 + 2KCl + 6H_2O + 2J.$$

100 ccm einer Manganchlorürlsg. genau bekannten Gehaltes, etwa 10 mg Mn im l enthaltend, schüttelt man in einer 200—250 ccm fassenden farblosen Flasche mit Glasstöpsel nach Zugabe von 5 ccm 10%iger NaOH öfters kräftig durch, läſst 5 Minuten mit geöffnetem Stöpsel stehen und gibt 5 ccm 10%iger KJ-Lsg. und unter Umschwenken tropfenweise so viel konz. HCl zu, bis sich der dunkelbraune

Nd. klar gel. hat, und titriert nach Zugabe von 2 ccm frischer Stärkelsg. mit etwa $^1/_{1000}$-n. Na-Thiosulfatlsg. (0,25—0,30 g im l). Hierdurch erhält man den Titer der angewendeten Thiosulfatlsg. auf Mn. Zur Orientierung über die in einem W. enthaltene Mn-Menge schüttelt man 10 ccm W. in einem Reagensglase mit einigen Tropfen 10%iger Ammoniumpersulfatlsg., verd. HNO_3 und etwas mehr Silbernitrat, als zur Fällung des Chlors nötig ist, um. Eine Rötung zeigt mindestens 0,5 mg Mn im l. Beim Ausbleiben der Rk. schüttelt man 10 ccm W. nach Erhitzung mit etwas HCl zur Beseitigung von N_2O_3 und Fällung des Eisens durch ZnO oder $BaCO_3$ mit einigen Tropfen Lauge und gibt KJ, HCl und Stärkelsg. zu. Eine Bläuung tritt noch bei Mengen unter 0,1 mg Mn im l ein. Je nach der Mn-Menge dampft man 250—500 oder 500—1000 ccm in einer Porzellanschale auf weniger als 100 ccm ein, gibt zum Schluſs etwas ZnO oder $BaCO_3$ zu, filtriert in die Titrierflasche, spült die Schale gut nach u. wäscht das Filter aus, bis das Filtrat 100 ccm beträgt. Dann setzt man 5 ccm Natronlauge zu und verfährt genau so wie oben angegeben. Um Fehlerquellen, die aus etwaiger Verunreinigung der benutzten Reagenzien, insonderheit von dem destillierten W., wenn es in Metallapparaten gewonnen wird, herrühren, zu beseitigen, führt man einen blinden Vers. aus. Wie Prüfungsvers. gezeigt haben, ist dieses Verf. trotz der Verwendung einer so dünnen Thiosulfatlsg. für die Zwecke der Praxis genügend genau und schnell ausführbar. (Z. f. Unters. Nahr.-Genuſsm. **8**. 177—81. 1/8. Halle a. S. Versuchslab. des Landw. Inst. der Univ.) Woy.

G. Giusti, *Beitrag zum Nachweis von Blei in irdenem, glasiertem Geschirr.* Wie Vf. gezeigt (S. 570), kann man zum Nachweis von Blei beim Einäschern der betreffenden Nahrungsmittel immer nur Pt-Tiegel benutzen. Verss. mit Tomaten, Honig, Polenta aus Weizenmehl, Kastanien, Nudeln, gedämpftem Fleisch, Kabeljau etc. ergaben, daſs bei ihrer Bereitung in irdenem, bleihaltigem Geschirr, auch wenn dasselbe schon seit langem in Gebrauch ist, dieses Blei an dieselben abgibt. Man wird daher Vorsorge, event. gesetzlich, treffen müssen, nur Gefäſse mit bleifreien Glasuren zu Küchengeräten zuzulassen, zumal geeignete bleifreie Gemische leicht zu haben sind. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 476—83. [20/6.] Siena.) Roth-Breslau.

Hollard und **Bertiaux**, *Zur Untersuchung von Platin-Gold-Silberlegierungen.* Vff. haben Verss. angestellt, welche Genauigkeit mit der üblichen Probiermethode bei Pt-Au-Ag-Legierungen erreicht wird, und gefunden, daſs Au zu niedrig, Pt u. Ag zu hoch, Au + Pt sehr genau erhalten wird. Es werden gefunden statt 41,59% Au bei drei Proben 40,82—40,9—41,2%, statt 17,15% Pt: 17,5—17,8—18,2%, statt 16,67% Ag: 19,0—19,1—17,8%. Bei einer anderen Versuchsreihe bei zwei Proben statt 35,70% Au: 34,98—35,05%, statt 17,09% Pt: 17,0—17,4%, statt 18,07% Ag 21,5—21,7%. Die Ag-Best. wird besser auf nassem Wege ausgeführt. Man löst die fein zerkleinerte oder zu einem Blättchen ausgewalzte Legierung in Königsw. (1 Vol. HNO_3 + 5 Voll. HCl), dampft zum Sirup ein, dann dreimal nach Zugabe von HNO_3 zur Trockne, kocht mit 2 Tropfen HCl, 2 ccm HNO_3 u. einigen ccm W. auf, verd. auf 100 ccm, filtriert AgCl ab, wäscht gut aus, löst es in 30 ccm einer 20%ig. KCN-Lsg., verd. auf 150 ccm u. elektrolysiert, löst das ausgeschiedene Ag in HNO_3 und titriert es nach der Rhodanmethode. (Ann. Chim. annal. appl. **9**. 287—92. 15/8.) Woy.

O. Gasparini, *Über eine neue Methode zur Zerstörung der organischen Substanz bei der toxikologischen Analyse.* Meist werden bei gerichtlich-chemischen Unters. die Methoden von Fresenius-Babo — Anwendung von HCl + $KClO_3$ — oder von Marino-Zuco [Atti R. Accad. dei Lincei Roma **4**. (1888)] — Anwendung von

HNO_3 und NO_2 — zur Zerstörung der organischen Substanz benutzt. Weit einfacher, glatter, genauer und billiger gestaltet sich folgendes elektrolytisches Verf.: In einem Becherglase wird die event. vorher von A. befreite Substanz mit reiner konz. HNO_3 übergossen und das Gefäfs mit einem Uhrglas bedeckt, durch dessen 2 Öffnungen 2 Glasstäbe führen, die an ihrem Ende 2 als Elektroden dienende Platinplättchen beliebiger Form tragen. Man läfst erst einige Zeit die HNO_3 auf die Substanz einwirken, bevor man den elektrischen Strom durchleitet. Zweckmäfsig wendet man 4—6 Amp. und 8 Volt an. Je nach der Menge u. Natur der organischen Substanz, sowie je nach der Stromintensität ist die Zers. in einigen Stunden, bezw. in einigen Tagen beendet. Durch den elektrischen Strom wird HNO_3 gespalten in $H' + NO_3'$. Der H' wirkt auf HNO_3 nach den beiden Gleichungen: $HNO_3 + H = H_2O + NO_2$; $HNO_3 + H_2 = H_2O + HNO_2$. HNO_2 spaltet sich aber weiter in $H_2O + N_2O_3$ u. dieses letztere in $N_2O_3 = NO + NO_2$, einem eminent oxydierend wirkenden Gemisch. Das Anion NO_3' kann zu den folgenden zwei Rkk. Anlafs geben:

$$2NO_3' + H_2O = 2HNO_3 + O; \quad NO_3' = NO_2 + O.$$

Jedenfalls entstehen in der Fl. selbst Stickoxyde, wiewohl auch schon der Sauerstoff in statu nascendi die Eiweifssubstanzen zu oxydieren vermag. Statt HNO_3 läfst sich auch H_2SO_4 verwenden, die ebenfalls die organische Substanz bei dieser Versuchsanordnung völlig zu zerstören vermag, aber Unzuträglichkeiten (starkes Schäumen, event. B. flüchtiger Verbb. etc.) mit sich bringt. — Die neue Methode hat noch den Vorteil, dafs man event. schon an der von den Elektroden während der Operation angenommenen Färbung, bezw. an den auftretenden Ndd. die Ggw. von *Metallen* (Cu, Pb, Ag etc.) erkennen kann. Sn und Sb gehen dabei in SnO_2 u. Sb_2O_5, beide unl. in HNO_3, über, As dagegen in Arsensäure, l. in HNO_3. Die k. filtrierte salpetersaure Lsg. wird zusammen mit den Waschwässern eingedampft, der Rückstand mit 30—50 ccm HNO_3 aufgenommen, nochmals mehrere Stunden elektrolysiert, eingedampft, mit W. aufgenommen, filtriert, sorgfältig gewaschen und die Lsg., bezw. ein aliquoter Teil derselben, auf ein bestimmtes Volumen gefüllt, in der gewöhnlichen Weise analysiert. Der unl. Rückstand, enthaltend Fett, SnO_2, Sb_2O_5, AgCl, unl. Sulfate, wird mit einem Gemisch von 4 Tln. KNO_3 + 1 Tl. Na_2CO_3 innig vermengt, in einen etwas geschm. Salpeter enthaltenden Porzellantiegel vorsichtig allmählich eingetragen u. darin verbrannt und geschm. In gewöhnlicher Weise löst man den Tiegelinhalt, filtriert, fällt im Filtrat mittels CO_2 Sn, Zn und Al, vereinigt die Ndd. mit dem übrigen in W. unl. Rückstand und prüft in bekannter Weise. — Die Methode ergab bei mit As_2O_3, $HgCl_2$, Ag, $BaCl_2 + 2H_2O$, $PbNO_3$, $ZnSO_4 + 7H_2O$, $CuSO_4 + 5H_2O$ versetztem Fleisch, Ei etc. gute Resultate. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 94—100. [17/7.*] Rom. Chem.-pharm. toxikolog. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

C. Monthulé, *Bestimmung von Phosphor und Arsen in organischen Verbindungen.* Zur Zers. der organischen Verb. benutzt Vf. eine Lsg. von MgO in HNO_3 der D. 1,38 von der Konzentration, dafs 100 ccm Fl. 10 g MgO enthalten. Man durchtränkt die zu untersuchende Substanz in einem Porzellantiegel mit dieser Fl., dampft auf dem Wasserbade ein, stellt dann in ein Sandbad u. glüht schliefslich über freier Flamme bei gelinder Rotglut. Zeigt sich ein kohliger Rückstand, so gibt man reine HNO_3 auf, trocknet und glüht nochmals. Der Rückstand wird mit HCl aufgenommen und die Lsg. mit Magnesiamixtur gefällt. Das Verf. ist an Lecithin, Glycerinphosphorsäure, kakodylsauren Salzen, Methylarseniaten u. anderen organischen Verbb. ähnlichen Charakters erprobt worden. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 308—9. 15/8. Paris. Städt. Lab.) WOY.

M. J. Stritar und **H. Zeidler**, *Über die Bestimmung des Methylalkohols nach dem Jodidverfahren, insbesondere in den Produkten der Holzdestillation.* Der Methanolgehalt reiner wss. Lsgg., die am besten auf 0,5—1,0% zu verdünnen sind, läfst sich nach dem Jodidverf. nach der Methode von ZEISEL und FANTO (vgl. STRITAR, Z. f. anal. Ch. **42**. 579; C. **1903**. II. 1148) leicht und genau bestimmen. Von den in den Prodd. der Holzdest. enthaltenen sonstigen Bestandteilen liefert Allylalkohol über sekundäres Propyljodid hin im App. quantitativ AgJ. Formaldehyd ist nur in nicht berücksichtigenswerten Spuren vorhanden. Acetaldehyd ist ohne störenden Einfluſs. Der Methoxylgehalt von Methylal und Methylacetal wird als Methylalkohol mitbestimmt. Eine Methode zur gesonderten Best. des Methylals gibt es noch nicht. Methylacetat, sowie etwa vorhandene Homologen liefern die ihrem Methoxylgehalt entsprechende Menge AgJ. Zur Korrektur wäre also Esterzahl des Holzgeistes zu bestimmen. Aceton ist ohne Einfluſs. Guajakol und andere Phenoläther sind teils durch Dest. der stark alkal. gemachten Lsg., teils durch Tierkohle zu entfernen.

5 ccm Rohholzgeist werden in einer mit reinem Methylalkohol bekannter D. ausgewogenen Pipette abgemessen und auf 500 ccm verd. Das aus 5 ccm dieser Lsg. erhaltene AgJ × 272,94 = g Methanol in 100 ccm. Von Rohholzgeistw. verd. man 10 ccm, bei mehr als 10% Methanolgehalt 5 ccm in einem Kölbchen mit 40 ccm W., schüttelt mit 0,5 g Tierkohle etwa ¼ Stunde lang, filtriert durch ein befeuchtetes Filter in ein 100 ccm-Kölbchen, wäscht Kölbchen und Filter gut aus und verwendet 5 ccm. Faktor AgJ × 27,294, bezw. 54,588. Von Rohholzessig neutralisiert man 50 ccm mit Soda, verd. auf 250 ccm, filtriert, macht 100 ccm mit NaOH stark alkal. und destilliert unter sehr guter Kühlung 50 ccm ab, behandelt das Destillat wie vorher mit Tierkohle u. verfährt in gleicher Weise. Faktor ist AgJ × 13,647. Den Allylalkohol bestimmt man in 25 ccm der dem Jodidverf. unterworfenen Lsg. durch Titration mit Bromidbromatlsg. Bei Lsg. von 1,186 $KBrO_3$ + 4,227 g KBr im Liter und Verwendung von 25 ccm Fl. gibt die Anzahl der verbrauchten ccm Bromsalzlsg. direkt die vom erhaltenen AgJ-Gewicht abzuziehende Anzahl mg an. Man säuert die Fl. mit 5 ccm verd. H_2SO_4 an und läfst unter beständigem Umschwenken in Zwischenräumen von etwa einer Minute ¼ ccm-weise Bromsalzlsg. bis zum Auftreten der Gelbfärbung zufliefsen oder setzt sie im Überschufs zu u. bestimmt das verbleibende freie Brom jodometrisch. (Z. f. anal. Ch. **43**. 387—400. Juli. [Mai.] Wien. Chem. Lab. der k. k. Hochschule für Bodenkultur.) WOY.

M. J. Stritar, *Zur Bestimmung des Methylalkohols im käuflichen Formaldehyd.* Das Jodidverf. (s. vorst. Referat) eignet sich sehr gut zum Bestimmen von Methylalkohol in käuflichem Formaldehyd. Man verdünnt 5 ccm Formalin mit 100 ccm W., übersättigt mit NH_3, destilliert 50 ccm in einen 100 ccm-Kolben ab, säuert mit reiner Essigsäure schwach an, füllt zur Marke und unterwirft 5 ccm dem Jodidverf. AgJ × 54,57 = g Methylalkohol in 100 ccm Formalin. Proben käuflichen Formaldehyds enthielten 15—17 g Methylalkohol in 100 ccm. (Z. f. anal. Ch. **43**. 401—3. Juli. Wien. Chem. Lab. der Hochschule f. Bodenkultur.) WOY.

Siro Grimaldi, *Über die Bestimmung der Gesamtacidität in Eiweifssubstanzen.* Wie Vf. schon früher hervorhob (Staz. sperim. agrar. ital. **35**. 706; C. **1903**. I. 102), verbinden sich Mineralsäuren mit den Eiweifsstoffen, z. B. H_2SO_4 mit Bestandteilen, vornehmlich den Albuminoiden der *Milch*, unter B. von Verbb., die sich gegen die gewöhnlichen Indikatoren wie neutrale Substanzen verhalten. Zur Best. der Gesamtacidität verfährt man daher zweckmäfsig wie folgt: a) Man fügt zu der vorher mit einer bestimmten Menge H_2SO_4 versetzten Milch eine über-

schüssige Menge von n. NaOH und titriert den Überschuſs von NaOH zurück; die Differenz entspricht der Menge der der Milch zugesetzten S. und der eigentlichen natürlichen Acidität der Milch. — b) Man bestimmt das Verhältnis der H_2SO_4, die nötig ist, in der Wärme die Koagulation der Milch hervorzurufen, fügt alsdann n. NaOH hinzu, bis das Koagulum der Milch aufgelöst ist, u. titriert mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 den Überschuſs von NaOH zurück. Die Differenz zeigt auch in diesem Fall die Menge der der Milch hinzugefügten H_2SO_4 und den Prozentgehalt an eigentlicher Acidität der Milch an. — Nach Vf. zeigt ein mit Lab bewirktes Koagulum der Milch ein anderes Verhalten auch gegen Farbstoffe, z. B. aromatische Sulfosäuren, als mit H_2SO_4 koagulierte Milch. Die obige Methode bewährte sich auch bei mit H_2SO_4 oder auch mit organischen SS. versetzten Eiweiſsstoffen. Die bisher übliche Best. der Gesamtacidität von Eiweiſsstoffen oder Proteïne enthaltenden Substanzen und Präparaten ist daher als ungenau anzusehen, die neue, auf der Rücktitrierung der überschüssigen n. NaOH beruhende Methode ergab zumeist doppelt so hohe Zahlen. (Staz. sperim. agrar. ital. **37**. 463—75. [Mai.] Siena. Städt. chem. u. agrikulturchem. Lab.) ROTH-Breslau.

H. P. T. Oerum, *Zwei neue Methoden zur quantitativen Zuckerbestimmung.* Vfs. Methoden sind nach eigener Angabe für die klinisch-wissenschaftliche Medizin bestimmt. Die erste Methode besteht darin, daſs die Zuckerlsg., insbesondere Harn, wie gewöhnlich nach ALLIHN gefällt und das ausgeschiedene Cu_2O durch ein Asbestfilter filtriert wird. Der ausgewaschene Nd. wird aber in HNO_3 gel. u. der Gehalt der Lsg. an Kupfer kolorimetrisch mit MEISLINGs Universalkolorimeter (MEISLING, Z. f. anal. Ch. **43**. 137; C. **1904**. I. 1620) bestimmt. Die SACHSSEsche Hg-Methode hat Vf. in der Weise geändert, daſs er 20 ccm der Lsg. in einem $^1/_4$ l-Kolben mit 80 ccm kocht und 5 ccm Harn, der nicht mehr als 1,3% Zucker enthalten darf, zusetzt. Man kocht einige Minuten, filtriert durch ein gutes Filter, wäscht erst mit 1%iger h. HCl, dann mit W. aus, löst dann das Hg in HNO_3, verd. und titriert die Lsg. nach dem Abkühlen nach VOLHARD unter Zusatz von Eisenammoniakalaun als Indikator. Der Titer der SACHSSEschen Lsg. wird mit einer reinen Traubenzuckerlsg. in gleicher Weise eingestellt. (Z. f. anal. Ch. **43**. 356—71. Juli. Kopenhagen.) WOY.

A. Rössing, *Beiträge zur Untersuchung der Stärkesirupe.* Vfs. Methode (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 1; C. **1904**. I. 757) hat sich bei der Unters. von 9 Stärkesirupen, die von den Einsendern als gut kochend bezeichnet worden waren, gut bewährt. Die Summe der analytisch bestimmten Bestandteile kam auf 99,5—100,05%. Dagegen versagte die Methode bei 3 als schlecht kochend bezeichneten Stärkesirupen; indem bei ihnen der „wirkliche Dextrosegehalt", den nach dem direkten Reduktionsvermögen gefundenen Dextrosegehalt, an welchem aber noch die reduzierenden Dextrine teilhaben, bei weitem übertraf. Andere Zuckerarten waren nicht zugegen. Diese Sirupe waren aber mit verd. HCl hergestellt worden, und es zeigte sich, daſs bei der Hydrolyse der Stärke mittels sehr verd. Salzsäure unter geeigneten Bedingungen die dabei entstehende Glucose eine bedeutend gröſsere Reduktionsverminderung als sie der n. Glucose zukommt, anzunehmen vermag. Die Arbeiten hierüber sind jedoch noch nicht abgeschlossen. (Z. f. öffentl. Ch. **10**. 277—79. 15/8. [21/7.] Braunschweig. Lab. Dr. R. FRÜHLING und Dr. J. SCHULZ.) WOY.

D. Ottolenghi, *Über den Nachweis von Maismehl in Brot.* Beim Nachweis eines Maismehlzusatzes zu Weizenbrot versagt die mikroskopische Prüfung fast völlig. Auch gelang es nicht, durch Injektion eines wss. Extraktes aus vermischtem Brote in Kaninchen ein spezifisch fällendes Serum zu erhalten, wie es dem Vf. mit

reinem Maismehl gelungen war. Dagegen glückte der Nachweis des von DONARD und LABBÉ (C. r. d. l'Acad. des sciences **135**. 744; C. **1902**. II. 1418) gefundenen neuen Proteïnstoffes Maisin auch in Mischbrot schon bei einem Maismehlzusatz von 10%. Man trocknet 100 g Krume bei 30—40° oder gewöhnlicher Temperatur, zerreibt sie fein, läßt sie unter wiederholtem Schütteln 12 Stunden mit 500 ccm einer 3%igen KOH stehen, filtriert durch Gaze und behandelt den Rückstand nochmals 2—3 Stunden mit 500 ccm derselben Lauge. Man filtriert, preßt die Brotmasse gut aus, verdunstet die gesamte Fl. in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und trocknet schließlich den abgeschabten Verdampfungsrückstand 2—3 Stunden im Trockenofen bei 70—75°. Die möglichst zerkleinerte M. kocht man dann am Rückflußkühler mit 35—40 ccm absolutem Isoamylalkohol 6 Stunden lang, filtriert möglichst h. in ein hohes, schmales Becherglas und läßt erkalten. Enthielt das Brot keinen Mais, dann ist die gelbbraune Fl. entweder vollkommen klar oder leicht opalisierend, enthielt es dagegen Mais, dann ist die Fl., je nach der beigemengten Maismenge, mehr oder weniger deutlich trübe. Die filtrierte, klare Fl. bleibt bei Zusatz von 3 Volumen Bzl. vollkommen klar, wenn Mais fehlt, andernfalls trübt sie sich mehr oder weniger stark. Man läßt alsdann das Becherglas bedeckt 12 bis 18 Stdn. stehen, gießt die klar gewordene Fl. vom Nd. ab, gibt auf den Nd. 2 ccm Isoamylalkohol auf, kocht vorsichtig 2 Min. und dekantiert. Diese Fl. ist nach dem Erkalten stark opalisierend, aber nicht trübe, wenn das Brot aus reinem Weizenmehl bestand; im entgegengesetzten Falle erscheint sie deutlich milchfarbig. Setzt man nun drei Raumteile (ungefähr 6 ccm) Bzl. hinzu, so bleibt, wenn das Brot Mais enthielt, die Mischung trübe, und sofort schlagen sich große, weißgelbe Flocken nieder, die sich am Boden des Gläschens absetzen; war das Brot nicht verfälscht, dann bleibt die Mischung vollkommen klar und farblos. (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **8**. 189—93. 1/8. Siena. Hyg. Inst. der kgl. Univ.) WOY.

Beau, *Bestimmung der Citronensäure in Milch*. Vfs. Methode beruht auf dem von DENIGÈS zum Nachweise der Citronensäure gegebenen Verf. Als Reagenzien kommen zur Anwendung eine Lsg. von 50 g rotes HgO, das man in 400 ccm W. suspendiert, durch Zusatz von H_2SO_4, höchstens 75 g, löst, zum Liter auffüllt, aufkocht und nach dem Erkalten filtriert, ferner eine Lsg. von 13 g KCN im Liter und $^1/_{10}$-n. Ag-Lsg. Zu 50 ccm Milch gibt man in einem 200 ccm-Kolben 75 ccm W. und 50 ccm HgO-Reagens, füllt zur Marke, filtriert wiederholt bis zur Klarheit, kocht dann 100 ccm des Filtrates = 25 ccm Milch auf u. gibt nach dem Herunternehmen vom Feuer tropfenweise 1%ige $KMnO_4$-Lsg. zu, bis sich der entstehende gelbliche Nd. schnell absetzt und die Fl. klärt (5—10 ccm). Man kocht wieder auf und gibt zur Zers. des $KMnO_4$-Überschusses tropfenweise H_2O_2 zu, filtriert den Nd. ab und wäscht bis zur Chlorfreiheit mit W. aus. Den Nd. kann man bei 100° trocknen und wägen. g × 0,271 = g Citronensäure in 25 ccm Milch. Oder man löst den Nd. auf dem Filter durch 10 ccm HCl, die man in 2 Teilen aufgibt und jedesmal mit 75 ccm W. nachwäscht. Zum Filtrat gibt man 20 ccm NH_3, 10 ccm der KCN-Lsg., 10 Tropfen einer 10%igen KJ-Lsg. und titriert mit Ag-Lsg. In gleicher Weise titriert man 10 ccm der KCN-Lsg. direkt. Der Unterschied der verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. Ag-Lsg. × 0,295 = g Citronensäure im Liter. (Rev. gen. du lait **1904**. 386 durch Rev. intern. falsific. **17**. 91—92. Mai—Juni.) WOY.

G. Meillère, *Bestimmung des Butterfettes und Feststellung der physikalisch-chemischen Konstanten oder Indices in der Milch*. Das Verf. von ADAM zur *Best. des Fettes in der Milch* weist einige Fehlerquellen auf, die Vf. durch eine kleine Abänderung vermeidet. Vf. wendet für die Best. ein besonderes Galaktometer an und ein Gemenge von 1000 ccm A. von 75° u. 1100 ccm Ä. von 65°, das man zur

Milch zusetzt, nachdem man in dieselbe einige Tropfen NH_3 hineingebracht hatte. Die äth. Lsg. wird von den störenden Substanzen hinterher durch PAe. befreit. — Das Butterfett ist der veränderlichste Bestandteil der die Milch zusammensetzenden Stoffe, dagegen bleibt das *„Laktoplasma"* konstant, besonders hinsichtlich seines E., der Tension, D., Refraktion, des Drehungsvermögens und elektrischen Leitungsvermögens. Als Laktoplasma bezeichnete DUCLAUX das Extrakt weniger Butterfett, weshalb Vf. die Konstanz dieses Stoffgemisches die *„Duclauxsche Konstante"* oder den *„Duclauxschen Index"* nennt. Man bestimmt diese Größe durch Eindampfen der opalisierenden Milchfl., welche nach dem Extrahieren des Milchfettes durch Ä.-PAe. zurückbleibt. Vf. verwendet hierzu nur 5—10 ccm Milch. Das Verdampfen geschieht im Vakuum unter 50° auf einem Wasserbade. Der Rückstand wird gewogen. Vf. zählt die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Laktoplasmas ausführlich auf. (J. Pharm. Chim. [6] **19**. 572—79. 16/6.) PROSKAUER.

J. Van Haarst, *Über die Schnellmethoden der Fettbestimmung in der Milch.* SIEGFELD (Z. f. angew. Ch. **16**. 1217; C. **1904**. I. 482) nennt in seiner Äußerung auf Vfs. Veröffentlichung (Z. f. angew. Ch. **16**. 773; C. **1903**. II. 640) als Schwierigkeit der THÖRNERschen Methode die leichte B. von Emulsionen zwischen der Fett- u. Säureschicht, welche sich nur äußerst schwierig scheiden ließen. Diese Emulsion tritt jedoch nicht ein, wenn man wie folgt arbeitet. Man mischt 10 ccm der Milch im Centrifugierröhrchen mit 1 ccm einer wss. Lauge, die 500 g KOH im l enthält, durch sanftes Aufschlagen des möglichst geneigt gehaltenen Röhrchens auf die innere Fläche der linken Hand, hängt das Röhrchen 1 Min. in ein sd. Wasserbad, mischt nochmals in gleicher Weise, bringt wieder 1 Min. in sd. W., setzt dann Eg. bis auf etwa 1 ccm unter den verjüngten Teil des Röhrchens zu. Hiernach wird gründlich durchgeschüttelt, bis alle Flocken verschwunden sind, Eg. nachgefüllt bis zum Teilstrich 0, das Röhrchen wieder in das sd. Wasserbad eingehängt, nach mindestens $^1/_4$ Stde. das Röhrchen aus dem W. genommen und centrifugiert. Die Tatsache, daß mehrfach ein unbrauchbarer Amylalkohol im Handel vorgekommen ist, wird für die GERBERsche Methode immer ein Grund des Mißtrauens bleiben. Eine andere Schwierigkeit dieser Methode ist das häufige V. der schwarzen Ränder und Pfropfen an der Grenzfläche des Fettes. Nach Vfs. Ansicht sind sie fast ausschließlich auf eine Einw. der H_2SO_4 auf die Gummistopfen zurückzuführen, nicht aber, wie SIEGFELD ausführt, auf ungenügendes Schütteln. Denn sie entstehen nie, solange man neue Pfropfen gebraucht, oder wenn man die Best. nach GERBER im Babcockgläschen ausführt, bei denen keine Pfropfen verwendet werden. H_2SO_4 der D. 1,800—1,810 ist für holländische Milch zu schwach. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1212—13. 19/8. [30/1.] Wageningen-Holland.) WOY.

A. Demichel, *Eine Formel zur Berechnung des Trockensubstanzgehaltes von Milch aus Dichte und Fett.* Unter Zugrundelegung der von GERBER für die mittlere D. des Milchfettes ermittelten Wertes 0,95 und der mittleren D. der fettfreien Trockensubstanz von 1,603, kommt Vf. zu der Formel $S = 2{,}659\,p + 0{,}14\,G$, worin S die Trockensubstanz der Milch, p das Litergewicht der Milch —1000, G g Fett im Liter bedeuten. (Ann. Chim. anal. appl. **9**. 305—8. 15/8.) WOY.

E. Schulze, *Über die Bestimmung des Lecithins in den Pflanzen.* WEIRICH u. ORTLIEB (Chem.-Ztg. **28**. 153; C. **1904**. I. 840) führen gelegentlich der Best. von Lecithin in einem Wein aus, daß sich im Gegensatz zu Vfs. Angaben in dem als Öl- und Fettlösungsmittel angewandten Ä. und PAe. nach der Extraktion auch Phosphor hätte nachweisen lassen. Vf. hat aber stets verlangt, daß für die Lecithinbest. sowohl das äth., wie das alkoh. Extrakt verwendet werde. Was die Ge-

winnung des Lecithins aus Pflanzenteilen anbetrifft, so hat es sich als gleichgültig erwiesen, ob man sofort den durch Auskochen mit A. erhaltenen Auszug verwendet oder nur den in Ä. l. Anteil des beim Verdunsten des alkoh. Extraktes verbliebenen Rückstandes. Der A. löst keine andere P-haltige Substanz als das Lecithin. Im Hinblick auf die grofse Mannigfaltigkeit der Pflanzenbestandteile und auf die wechselnde Zus. verschiedener Pflanzen gibt jedoch die Verwendung nur des in Ä. l. Teils des alkoh. Auszugrückstandes eine erhöhte Gewähr, dafs andere P-haltige Substanzen ausgeschlossen bleiben. Es ist bisher nicht nachgewiesen, dafs auch bei Anwendung einer über 60° liegenden Temperatur während des Erhitzens mit A. das Lecithin seine Löslichkeit in Ä. teilweise einbüfste. Es liegt deshalb kein Grund vor, unter 60° zu bleiben. Die Pflanzenteile müssen aufs feinste zerkleinert und vom hygroskopischen W. befreit sein. Der zu verwendende Ä. sei frei von W. Es empfiehlt sich nicht, den gefundenen Wert für P unter der Annahme, Lecithin enthalte 3,84 oder 3,94% P, auf Distearyllecithin oder ein Gemisch von Dipalmityl-, Distearyl- und Dioleyllecithin umzurechnen. Denn das im Pflanzen- und Tierkörper enthaltene Lecithin scheint stets ein Gemenge zu sein, für das sich ein Durchschnittswert des P-Gehaltes nicht angeben läfst. Aus Roggen u. Gerstensamen dargestellte Lecithine hatten nur 2,2—2,3% P. (Chem.-Ztg. **28**. 751—52. 10/8. Zürich.) Woy.

A. Oswald, *Eine einfache klinische Methode, die verschiedenen Harneiweifsstoffe getrennt quantitativ zu bestimmen.* Das „Harneiweifs" stellt ein Gemenge verschiedener Eiweifsstoffe dar, nämlich von Fibrinogen, resp. Fibrinoglobulin, Euglobulin, Pseudoglobulin und Albuminen. Für klinische Zwecke schlägt Vf. folgenden Weg zur Best. dieser Eiweifsstoffe ein: Man bestimmt in einem Albuminimeter von Esbach die gesamte Menge der Eiweifskörper mittels des Esbachschen Reagens. Ein 2., 3. und 4. Albuminimeter werden mit dem zu untersuchenden Harn bis zur Marke U beschickt und in jedes der Apparate die zur Ausfällung der gewünschten Eiweifsfraktion erforderliche Menge gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. gegossen. In das 2. Albuminimeter wird das Salz im Mengenverhältnis von 2,8 : 7,2 Harn zugefügt, entsprechend einer Sättigung der resultierenden Lsg. von 28% Volumensättigung (Fällungsgrenze der Fibrinogenfraktion); im 3. App. mufs das Verhältnis 3,6 : 6,4 (36% Sättigung; Euglobulinfraktion), im 4. Albuminimeter 5 : 5 (50% Sättigung: Pseudoglobulin) sein. Man erreicht dies, indem man Urin und Salzlsg. aus einer Bürette in die betreffenden Apparate fliefsen läfst; dann wird abgelesen, wie viel Harn nötig ist, um das Glas bis zur Marke U anzufüllen, und hieraus berechnet, wie viel $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. zugesetzt werden mufs, um das entsprechende Mischungsverhältnis herbeizuführen. Die Apparate läfst man nach dem Umschütteln ihres Inhaltes mehrere Stunden stehen. Die Fll. werden von den Ndd. entweder durch Abhebern oder Filtrieren getrennt, letztere in W. (am besten unter Zusatz von Na_2CO_3) gelöst u. die Lsg. in ein Esbachsches Albuminimeter gebracht. Darnach

	Gesamt-eiweifs	Fibrinogen	Euglobulin	Pseudo-globulin	Albumin
Akuter Scharlachnephritis . .	10	0	2,5	1,5	6 %
Akuter Nephritis, vorgeschritten	12	0	0	0,5	11,5 „
Akuter Nephritis	5	0	0,25	1,25	3,5 „
Chronischer Nephritis	4—8	0	Spur	1—2	3—6 „

wird das Esbachsche Reagens zugefügt und das Eiweifs in der üblichen Weise bestimmt (bei Verwendung von Na_2CO_3 unter vorherigem Zusatz einiger Tropfen Essigsäure). Die Berechnung vollzieht sich in der Weise, dafs das 2. Albuminimeter den Gehalt an Fibrinogen- oder Fibrinoglobulin angibt, der Eiweifsgehalt im 3 App.

minus demjenigen im 2. App. das Euglobulin, der Eiweifsgehalt des 4. minus 3. = Pseudoglobulin, derjenige des 1.—4. App. das Albumin. Vf. fand obige Zahlen. (Münch. med. Wchschr. 51. 1514—15. 23/8. Zürich.) PROSKAUER.

J. Gordon Parker u. E. R. Munro Payne, *Eine neue Methode zur Untersuchung von Tannin und Gerbstoffmaterialien. Erkennung von Beimischungen zu Gerbstoffextrakten und Gerbbrühen.* Vff. beginnen mit einer Kritik der Hautpulvermethode, die trotz aller Vereinbarungen zahlreiche Fehlerquellen enthält, u. deren Ergebnisse schliefslich doch nicht mit den Ausbeuten in der Praxis stimmen wollen. Dies kommt vermutlich mit daher, dafs die Hautpulvermethode die beim Gerbprozefs beteiligten und notwendigen Nebenbestandteile garnicht berücksichtigt. Vff. schlagen deshalb einen ganz neuen Weg der Analyse ein, der zunächst auf der Beobachtung beruht, dafs Digallussäure bei Zugabe eines reichlichen Überschusses von CaO ein im W. unl. basisches Salz liefert nach der Gleichung:

$$C_{14}H_{10}O_9 + 4Ca(OH)_2 = C_{14}H_{10}O_9Ca_4(OH)_8.$$

Man gibt zu 300 ccm $^1/_5$-n. $Ca(OH)_2$-Lsg. 200 ccm der klar filtrierten Gerbstofflsg., wie sie für die Hautpulvermethode vorgeschrieben ist. Man läfst unter öfterem Schütteln in geschlossener Flasche 4 Stdn. stehen, filtriert dann, titriert in 100 ccm Filtrat der verbliebenen $Ca(OH)_2$-Menge, Phenolphtaleïn als Indikator, u. erhält so die Gesamtaufnahme der Gerbstofflsg. Nunmehr entfernt man in einer zweiten Menge von 200 ccm Gerbstofflsg. das Tannin durch eine besondere Gelatinelsg. Zu deren Herst. löst man 60 g gute Handelsgelatine in etwa 500 ccm W. und erhitzt mit 120 ccm n. NaOH 20 Min. auf dem Wasserbade bei 90°, filtriert durch Leinwand, füllt mit dem Filtrat genau einen 500 ccm-Kolben und titriert weitere 100 ccm mit $^1/_1$-n. HCl. Mit der hieraus berechneten Menge $^1/_1$-n. Essigsäure neutralisiert man die 500 ccm gegen Phenolphtaleïn, gibt 1 ccm Chlf. zur Konservierung zu und füllt genau auf 1 l auf. Diese Lsg. ist ein vorzügliches Fällungsmittel für Gerbsäure und noch auf 1 : 10000 empfindlich. Zu 200 ccm der Gerbstofflsg. gibt man 100 ccm der Gelatinelsg. und 100 ccm $^1/_5$-n. Essigsäure, oder bei gerbstoffarmen Lsgg. nur je 50 ccm. Man filtriert, gibt zu 200 ccm des klaren Filtrates 200 ccm $^1/_5$-n. $Ca(OH)_2$-Lsg., schüttelt gut, läfst 1 Stunde verschlossen stehen und stellt den $Ca(OH)_2$-Verbrauch fest. Nach Abzug des auf die Essigsäure kommenden Teils erhält man die Aufnahme von $Ca(OH)_2$ durch den Nichtgerbstoff. Der Unterschied zwischen dieser Zahl und dem erst gefundenen Gesamtverbrauch gibt den auf das reine Tannin entfallenden Teil der $Ca(OH)_2$-Aufnahme.

Der durch die Gelatinelsg. entstandene Nd. stellt eine amorphe, lederartige M. dar, die sich leicht vom Filter ablösen läfst. Nach gutem Auswaschen mit W. trocknet man sie bei 100°, wägt u. bestimmt in einem Teil den N nach KJELDAHL. Man lernt so den Lederbildungswert des Gerbstoffs kennen. Diese Fällungsweise bietet noch den weiteren Vorteil, dafs man den Gehalt der färbenden Stoffe in der Gerbstofflsg. ermitteln kann. Die Gelatine schlägt nämlich auch die Farbstoffe nieder. Da reines Tannin sich mit Gelatine annähernd im Verhältnis 12 : 13 verbindet, so kann man aus dem nach KJELDAHL ermittelten N-Werte des bei 100° getrockneten Nd. die in diesem enthaltene Tanninmenge berechnen. Die Differenz von Gewicht und Tannin u. Gelatine gibt die Farbstoffmenge. Auch die Menge der flüchtigen SS. in der Gerbstofflsg. läfst sich bei der Methode der Vff. ermitteln, indem man 200 ccm der Lsg. zur Trockne bringt, sie dann mit W. aufnimmt und nunmehr die $Ca(OH)_2$-Fällung vornimmt. Es verbrauchte je 1 g: Reine Gallusgerbsäure = Digallussäureanhydrid: 125 ccm $^1/_5$-n. $Ca(OH)_2$, Gallussäure 177,75 ccm Ellagsäure 125,92 ccm.

Die beim Einfliefsenlassen der Gerbstofflösung in die Kalklsg. entstehenden

Färbungen geben außerdem einen guten Anhalt zur Beurteilung, ob Gerbstoffextrakte ihrer Bezeichnung entsprechen. So färben sich Mangrove tiefrot, Mimose lavendelfarben, Kastanie mahagonifarben, Myrobalanen gelbbraun, Sumach kanariengelb. Dieses Gelb schlägt bei reinem Sumach schnell in ein schönes Grün um, bei Zusatz von Pistacia oder Tamarinde aber in tiefbraun. Vff. wollen diese Mitteilung zunächst nur als eine vorläufige betrachtet wissen. (J. Soc. Chem. Ind. **23**. 648—50. 30/6. Bermondsey. London leather Industries Lab. HEROLDs Institute.) WOY.

Richard Kissling, *Beiträge zur Chemie des Tabaks. Zur Tabakanalyse.* Vf. gibt eine zusammenfassende Beschreibung des von ihm ausgearbeiteten analytischen Ganges der Tabakanalyse. Der entrippte u. im Schwefelsäureexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur vorgetrocknete Tabak wird durch Zerreibung und systematische Siebung in ein mittelfeines Pulver verwandelt unter Zurücklassung der schwerer verreibbaren, dickeren Aderteile. Das so erhaltene Pulver bildet das Ausgangsmaterial für die analytischen Bestst. Zur Ermittlung des Wassergehaltes trocknet man 2—3 g des Pulvers im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtsbeständigkeit. Zur Best. der Asche werden 2—3 g Tabakpulver im Pt-Tiegel verascht. Bei der Best. der Alkalinität der Asche benutzt Vf. Luteol als Indikator, ebenso bei der Titration des Nikotins. Man mischt 10 g Tabakpulver mit 10 g Bimssteinpulver, durchmischt mit 10 g einer NaOH-Lsg. von etwa 50 g NaOH im Liter u. extrahiert aus einer Fließpapierhülse mit Ä. einige Stunden lang. Man destilliert hierauf den Ä. langsam ab, nimmt den Rückstand unter Zusatz von etwas Kalilauge mit W. auf u. unterwirft ihn der Dest. im Wasserdampfstrome. Zweckmäßigerweise werden je 100 ccm des Destillats für sich mit Schwefelsäure titriert, das fünfte Destillat pflegt dann schon fast nikotinfrei zu sein. Zur Best. des Gehaltes an Tabakharzen extrahiert Vf. 30 g in Fließpapierhülse mit PAe., Kp. 40—60°, 6—8 Stdn. lang, verjagt den PAe. und erhält so das Rohharz. Dieses löst man in starkem A., kühlt auf 0° ab und filtriert das ausgeschiedene Tabakwachs ab, das durch Waschen mit k. A. gereinigt wird. Den Rückstand der alkoh. Lsg. destilliert man nach Zugabe von verd. H_2SO_4 mit Wasserdämpfen, wodurch die flüchtigen Fettsäuren entfernt werden. Die von PAe. befreite Hülse extrahiert man mit Ä., dann mit 99%ig. A., so daß man im Ganzen 3 Harzsorten erhält, deren nähere Unters. und Charakterisierung noch aussteht. Zur Best. des Gehaltes an nichtflüchtigen SS. dient das alte Verf. (Chem.-Ztg. **26**. 272; C. **1902**. I. 652.)

Vf. teilt sodann die Analysen von sechs Tabaksorten mit, deren Qualität von Kennern beurteilt worden war. Bis zu einem gewissen Grade bestätigen sich die allgemeinen Annahmen, daß ein harzreicher Tabak schlecht, ein Äpfel- u. Citronensäure reicher Tabak gut brennt. Die Zahlen für Asche, Kali, Nikotin u. Oxalsäure ließen irgendwelche Beziehungen zur Qualität nicht erkennen. Durch Einw. einer mit Ozon geschwängerten Atmosphäre auf Tabake scheint der Gehalt an PAe. löslichen Harze u. Citronensäure eine Verminderung, derjenige an durch A. extrahierbaren wasserlöslichen Stoffen und an Äpfelsäure eine Vergrößerung erfahren zu haben. Eine Verbesserung der Qualität war durch dieses Verf. bisher nicht nachweisbar. (Chem.-Ztg. **28**. 775—76. 17/8.) WOY.

Technische Chemie.

J. Brand, *Über sodahaltiges Kesselspeisewasser und die Bildung von Ätznatron aus Soda im Dampfkessel.* Das W. stammte aus einem 201 m tiefen Brunnen und enthielt 235 mg Na_2CO_3 i. l. Trotz hohen Gehaltes an letzterem reagierte das ursprüngliche W. nicht auf rotes Lakmus-, bezw. Kurkumapapier, tat dies aber

nach dem Kochen. Die Härte des W. betrug 0,6 Deutsche Grade. Das W. gab zu Inkrustierungen an den Armaturen des Kessels bei 45-tägiger Benutzung in bedenklicher Weise Veranlassung; die Inkrustierungen enthielten bei 7,36% Wassergehalt 84,8% Na_2CO_3, 1,6% NaOH, 5,48% Na_2SO_4. — Das W. wurde dann mit gleichen Teilen eines W. von 16° Härte (die Erdalkalien waren in letzterem W. an CO_2 gebunden) gemischt und 8 Tage zur Kesselspeisung benutzt. Das konz. W. aus dem Kessel wurde untersucht, und es ergab sich, daſs durch die gesamte 53-tägige Erhitzung des W. im Dampfkessel bei $7^1/_2$ Atm., wobei sich dasselbe ca. 72-fach konz. hatte, ein groſser Teil der Soda in NaOH umgewandelt war. Durch den ätznatronhaltigen Kesselinhalt scheinen die Eisenteile nicht gelitten zu haben, da im Kesselw. nur Spuren von Fe nachzuweisen waren. Das Entstehen von NaOH lieſse sich durch einen entsprechenden Zusatz von $MgSO_4$ zum W. vermeiden. (Z. f. ges. Brauw. **27**. 456—58. 23/6. [27/5.] München. Wissensch. Stat. f. Brauerei.) PROSKAUER.

G. Lunge und **K. Reinhardt**, *Beiträge zur katalytischen Darstellung des Schwefeltrioxyds.* Bei Fortsetzung der Arbeit von LUNGE und POLLITT (Z. f. angew. Ch. **15**. 1105; C. **1902**. II. 1480) haben Vff. sich zur Feststellung des bei den Umsetzungen so wichtigen Faktors der Temperatur des elektrischen Widerstandsofens bedient, sonst aber die frühere Versuchsanordnung innegehalten. Die Versuchsergebnisse werden dahin zusammengefaſst: Die katalytische Umwandlung von trockenem SO_2 und atmosphärischem Sauerstoff zu SO_3 durch reines Eisenoxyd wird unter den in dieser ganzen Versuchsreihe eingehaltenen Bedingungen bei günstiger physikalischer Beschaffenheit des Eisenoxyds bei etwas oberhalb 400° merklich und steigt auf ihr Maximum von etwa 70% bei 625°, worauf sie wieder herabsinkt. Es hat hierauf keinen merklichen Einfluſs, ob die Gase nur durch konz. H_2SO_4 oder auſserdem noch durch P_2O_5 getrocknet werden. Mit As_2O_3 beladene Kiesabbrände ergaben im besten Falle ungefähr dieselben Umwandlungsgrade wie das reine Eisenoxyd, und zwar solche, welche mit den von LUNGE und POLLITT bei Anwendung von arsenhaltigem Eisenoxyd erhaltenen ungefähr übereinstimmen, aber wesentlich höher liegen, als LUNGE und POLLITT ihrerzeit mit reinem Eisenoxyd erhielten. Ebenfalls auf denselben Maximalumwandlungsgrad von etwa 70% kommt man mit auf nassem Wege erhaltenem Ferriarseniat, und zwar bei derselben Temperatur (625°). Erheblich weniger günstig wirkt auf nassem Wege hergestelltes Ferriarsenit, das aber keine einheitliche Verb. gewesen zu sein scheint. Auch eisenfreies As_2O_5 besitzt starke katalytische Funktionen für die Rk.: $SO_2 + O = SO_3$, die ihr Maximum bei einer ungefähr 50° höheren Temperatur erreicht. Die Beimischung von Kupfersulfat oder CuO zu Eisenoxyd ist bei geringen Mengen des Kupfers ohne Einfluſs; gröſsere Mengen von CuO setzen die katalytische Wirkung deutlich herab, und reines CuO besitzt eine noch geringere Wirkung.

Jenaer Glas und glasiertes oder unglasiertes Berliner Porzellan besitzen eine sehr geringe katalytische Wirkung für die vorliegende Rk.; sie ist erst bei 700° überhaupt merklich und quantitativ kaum bestimmbar. Dagegen hat reines SiO_2, sowohl im Zustande von Bergkristall, wie als amorphes Quarzglas, eine ganz deutliche, bei 700° ihr Maximum (bis 10%) erreichende katalytische Wirkung. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1041—51. 29/7. Vortrag, gehalten von G. LUNGE auf der Hauptversammlung zu Mannheim.) WOY.

L. Kessler, *Über die Konzentration der Schwefelsäure.* Vf. verteidigt seinen Konzentrationsapp. gegenüber HARTMANN und BENKER (Z. f. angew. Ch. **16**. 1150; C. **1904**. I. 226). (Mon. scient. [4] **18**. 557—60. August. [12/8.].) BLOCH.

P. P. Feodotieff, *Ammoniaksodaprozeſs vom Standpunkte der Phasenlehre.* Der

Solvayprozeſs ist noch nicht theoretisch durchgearbeitet. Nach den Verss. des Vfs. ist der gebräuchliche Prozeſs — „Carbonisierung der mit NaCl gesättigten NH_4OH-Lsg." — nicht die praktischste Form. Es liegen Rkk. zwischen dem reziproken Salzpaar: $NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$ vor. Das System besteht aus W. + 3 Salzen. CO_2 ist kein unabhängiger Bestandteil. Vf. bestimmt die Löslichkeiten u. die Gleichgewichtsverhältnisse der Salze in mit CO_2 gesättigtem W. zwischen 0° u. 45°. Die Diskussion der graphisch wiedergegebenen Daten ist nicht kurz reproduzierbar. Am eingehendsten werden die Verhältnisse bei 15° diskutiert, die den realen Verhältnissen am meisten entsprechen, u. bei der das NH_4HCO_3 in Lsg. unter Atmosphärendruck noch existenzfähig ist. Unterhalb von 40° können NaCl und NH_4HCO_3 nicht nebeneinander existieren, nur gesättigte Lsgg. von $NaHCO_3 + NH_4Cl + NH_4HCO_3$ (1) und von $NaHCO_3 + NH_4Cl + NaCl$ (2) sind möglich. Die erstere Lsg. ist inkongruent gesättigt. Man kann beliebig viel NH_4HCO_3 zu der Lsg. hinzufügen, ohne daſs sich ihre Zus. ändert, während Zusatz von NaCl die Zus. ändert. Für die erste Lsg. gilt: $HCO_3 < Na < NH_4 < Cl$, für die zweite: $HCO_3 < NH_4 < Na < Cl$. Bei 32° geht die erste Ungleichung in $HCO_3 = Na$ und $NH_4 = Cl$ über. Oberhalb 32° sind bei entsprechendem CO_2-Druck nur die gesättigten Lsgg. des Salzpaares $NaHCO_3 + NH_4Cl$ beständig. — Vf. geht dann zu der Erörterung der praktischen Frage über, von welchen Faktoren die Ausbeute an festem $NaHCO_3$ abhängt, welchen Einfluſs Konzentration u. Temperatur haben, und wie groſs die maximale Ausbeute ist. Die Fragen werden wieder durch das Studium der Löslichkeitsverhältnisse beantwortet. Die NaCl-Ausnutzung ist vom praktischen Standpunkt weniger wichtig als die NH_4-Ausnutzung, weil die NH_3-Regenerierung stets mit Verlust geschieht. Die NH_4-Ausnutzung ist am gröſsten, je mehr die M. des NaCl überwiegt (bis 95%). Je mehr der Einfluſs der NH_4HCO_3-Masse hervortritt, desto schlechter wird das NH_4, desto besser das Na ausgenutzt; mehr $NaHCO_3$ bleibt in Lsg. und geht verloren. Beim doppelten Austausch von 267 g NaCl und 361 g NH_4CO_3 auf 1000 g W. sind beide Ausnutzungskoeffizienten gleich groſs (75%). Am praktischsten ist also NaCl-Überschuſs, aber genaue Kontrolle und berechnete NaCl-Zugabe, um die Ausscheidung von NH_4Cl zu umgehen. — In der Praxis resultieren meist Lsgg., die nur mit $NaHCO_3$, nicht mit zwei Salzen gesättigt sind. Vf. untersucht auch einige solcher Lsgg. bei 15°. Bei Lsg. 1. nimmt mit steigender Temperatur die $NaHCO_3$-Ausbeute zu (von 74% bei 0° auf 83% bei 30°), die NH_3-Ausnutzung ein wenig ab. Bei 32° werden beide Zahlen gleich groſs (84%). Zwischen 30 u. 35° gibt es also für die $NaHCO_3$-Ausbeute ein Temperaturoptimum. Der Einfluſs der Temperatur auf die Ausbeute bei Benutzung von Lsg. 2. ist ähnlich wie bei Lsg. 1. Alle Angaben gelten für den Fall, daſs Umsatz und Filtration bei der gleichen Temperatur stattfinden. — Bei 15—20° lassen sich theoretisch bei Benutzung von Lsg. 1. 80% ausnutzen. 75% sind immer erreichbar, mit Berücksichtigung der Verluste beim Auswaschen 70%. Während theoretisch 100 Tle. Na_2CO_3 aus 138 Tln. NaCl darstellbar sind, sind in der Praxis bis 158 Tle. nötig, in vielen Fällen sogar 200—220 Tle. Die direkte Verwendung von festem NaCl oder in Lsg. mit festem NH_4HCO_3 ist praktischer als die Carbonisation der ammoniakalischen NaCl-Lsg. (Z. f. physik. Ch. **49**. 162 bis 168. 9/8. Leipzig. Phys.-chem. Inst.) W. A. Roth-Berlin.

Fritz Krull, *Die Verwendung von Aluminiumdraht für elektrische Leitungen.* Durch Verss. von Kershaw, bei denen Al-Proben englischen Ursprungs, wie sie im Handel vorkommen und für elektrische Leitungen verwendet werden, mit anderen Drähten zusammen während einer Reihe von Monaten in verschiedenen englischen Städten den atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt wurden, ist erwiesen worden,

dafs Al der gewöhnlichen Handelsware das Cu bei blanken elektrischen Luftleitungen in zufriedenstellender Weise durchaus nicht ersetzt. Möglicherweise wird sich ein ganz reines, nur Spuren Si und Fe enthaltendes Al besser verhalten. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1058—60. 29/7. [6/6.] Paris.) Woy.

B. Neumann, *Die elektrothermische Erzeugung von Eisen und Eisenlegierungen.* Vf. bespricht die für die elektrothermische Eisengewinnung bestimmten, technisch bedeutungsvollen Verff. und Apparate. Das eine oder andere Verf. der elektrothermischen Eisenraffination dürfte nach Vf. mit dem jetzigen kostspieligen Tiegelverf. in Wettbewerb treten und dasselbe schliefslich verdrängen. In den Eisenindustrieländern wird der Hochofen also auch in Zukunft die Reduktion der Erze weiter besorgen. Auch die Hauptmenge des gewöhnlichen Stahles wird nach wie vor im Martinofen oder Bessemerkonverter hergestellt werden. Dagegen kann der elektrische Ofen in bestimmter Form zur Erzeugung feiner Spezialstahlsorten auch bei uns ökonomisch Verwendung finden. (Stahl u. Eisen **24**. 682—88. 15/6. 761—69. 1/7. 821—26. 15/7. 883—88. 1/8. und 944—50. 15/8.) Roth-Breslau.

R. Schöffel, *Zur Granulierung der Hochofenschlacke.* Die Frage, ob das zum Granulieren der Schlacken verwendete W. aus denselben Stoffe löst, kann Bedeutung erlangen, wenn dieses Betriebswasser anderen industriellen Etablissements zuströmt. Vf. analysierte bei zwei Holzkohlen- und einer Kokshochofenanlage das W. vor und nach dem Granulieren der Schlacken u. fand, dafs die Schlacke nicht angegriffen wird. Das Flufs- und Bachwasser wird durch Eisenwerke überhaupt nur verunreinigt durch das Waschen der Gichtgase, wenn das W. alsdann direkt in den Bach gelassen wird. Werden die Gichtgase durch das Tournierungsverf. gewaschen, so unterbleibt auch da die Verunreinigung. (Österr. Z. f. Berg-Hütt. **52**. 452—54.) Etzold.

H. Bucherer, *Das Verhalten schwefligsaurer Salze gegen Holz und Gerbstoffe.* Vf. hat (J. f. pr. Chem. **69**. 49; C. **1904**. I. 811) die Einw. von Sulfiten auf aromatische Amino- und Hydroxylverbb. behandelt. Er wendet sich nunmehr der Frage zu, ob auch in der Sulfitablauge der Zellulosefabriken SO_2-esterartige Verbb. vorliegen. Diese Verbb. haben die bemerkenswerte Eigenschaft, dafs sie gegen verd. SS. verhältnismäfsig beständig sind, dagegen durch verd. Alkalien selbst bei gewöhnlicher Temperatur leicht gespalten werden. Dafs solche Verbb. in der Tat in der Sulfitablauge vorliegen, folgt daraus, dafs nach Stehenlassen der Lauge mit Alkalien und nachheriger Dest. ganz wesentlich höhere Mengen SO_2 nachweisbar sind, als bei direkter Jodtitration oder nach erfolgter Dest. mit SS. Beim Frank-schen Verf. der Sulfitablaugenbehandlung empfiehlt es sich daher, die Ablauge in möglichst h. Zustande zu kalken und einen Kalküberschufs mindestens $^1/_4$ Stunde oder noch länger einwirken zu lassen. Alsdann beseitigt man den Kalküberschufs durch Zugabe von Ca-Disulfit bis eben zum Verschwinden der alkal. Rk. und filtriert.

Lepetit hat (Die Chem. Ind. **26**. 221; C. **1903**. II. 163) über die Einw. von Sulfiten auf Quebrachoextrakte berichtet und gefunden, dafs SO_2 vom genannten Extrakte unter organischer Bindung aufgenommen wird, so dafs SO_2 nicht mehr abspaltbar ist. Vf. fand, dafs *Resorcin* befähigt ist, mit 3 Molekülen Disulfit derartig zu reagieren, dafs SO_2 nicht mehr durch Jod nachweisbar ist. *Tannin* dagegen nimmt nur verschwindend wenig SO_2 auf, so dafs also die Sulfitrkk. ganz eigenartigen Ausnahmen unterliegen. Bei der Rk.:

$$R{\cdot}OH + Na_2SO_3 \rightleftarrows R{\cdot}O{\cdot}SO_2Na + NaOH$$

wirkt die freiwerdende NaOH der Esterb. schädlich. Bei der Sulfierung nach der

Gleichung: $R \cdot OH + Na_2SO_3 + O \rightleftarrows OH \cdot R \cdot SO_3Na + NaOH$ schadet die Lauge den gebildeten Sulfosäuren nichts. Die Unters. wird fortgesetzt. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1068—73. 29/7. [3/6.] Dresden. Lab. für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule.) WOY.

C. J. Lintner, *Über den Maischprozeſs.* Vf. gibt in seinem Vortrage eine Übersicht über die Entw. des Maischprozesses und glaubt, es sei nur eine Frage der Zeit, daſs das Dreimaischverf. durch andere den heutigen Verhältnissen mehr entsprechende Verff. verdrängt werden wird. Er begründet diese Ansicht durch Vorführung derjenigen Momente, welche beim Maischen überhaupt in Betracht kommen. Die Gesichtspunkte, die für die technische Entw. des Maischprozesses in Zukunft maſsgebend sein dürften, sind folgende: Mit Rücksicht auf die Erzielung einer hohen Ausbeute wird man auf die Verarbeitung von Feinschrot oder Malzmehl Bedacht nehmen; daſs dadurch der Geschmack des Bieres ungünstig beeinfluſst wird, ist, sofern man beim Maischen die entsprechenden Maſsnahmen trifft und allzu intensives Kochen der Maischen vermeidet, nicht zu befürchten. Dann wird die Anpassung des Maischverf. an den Malztypus und das zu erstrebende Ziel, ob höher oder niedrig vergärende Biere erzeugt werden sollen, ins Auge zu fassen sein. Dabei hat man zu beachten, daſs Temperaturen unter 65° einen hohen, solche über 65° einen niedrigen Vergärungsgrad geben; bei dunklen Malzen wird man zweckmäſsig die niedrigen Maischtemperaturen gebührend berücksichtigen, um möglichst vollkommene Lsg. der Diastase und Durchfeuchtung des Stärkemehles zu erzielen, u. wird dann mehr oder weniger rasch auf 70—75° gehen. Die technischen Hilfsmittel dazu bietet die Dampfkochung. Bei diastasereichen Malzen wird man gleich mit Temperaturen von 65° einsetzen können. Das Kochen der Maischen wird tunlichst einzuschränken sein; es gilt dies besonders für die Verarbeitung von Feinschrot, bei welchem zu langes Kochen Geschmack und Schaumhaltigkeit des Bieres beeinträchtigen.

Die Zeitverhältnisse beim Maischen werden so zu regeln sein, daſs keine Phase des Prozesses länger dauert, als zur Erreichung des bestimmten Zieles erforderlich ist. (Z. f. ges. Brauw. **27**. 473—80. 1/7. Vortrag, geh. auf dem X. Deutschen Brauertag in Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

Mösslinger, *Die Chemie im Dienste der Weinbehandlung und Weinbeurteilung.* Vf. weist die Angriffe der sog. Puristen auf die rationelle Weinverbesserung durch Zuckerung zurück und betont die volkswirtschaftliche Bedeutung einer rationellen Weinverbesserung, die sich jedoch nur auf Grund einer vorhergegangenen chemischen Analyse ausführen lasse. (Z. f. angw. Ch. **17**. 1086—93. 29/7. [27/5.] Neustadt a. H. Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Mannheim.) WOY.

Carl Knapstein, *Über das Beizen in der Seidenfärberei. Ein Einwand gegen die Arbeit des Herrn Dr. P. Heermann: Beiztheorien und generelle Vorgänge bei den primären Metallbeizungen.* (Vgl. S. 674.) Nach dem Vf. ist die Ansicht, daſs die Seidensubstanz chemisch aktive, saure und basische Gruppen besitzt, welche befähigt sind, mit der Metallbeize salzartige Verbb. einzugehen, durch die HEERMANNschen Verss. nicht widerlegt, sondern eher bestätigt worden. Als ein Moment zu Gunsten dieser chemischen Theorie führt der Vf. auch folgendes an: Färbt man Baumwolle und Seide gleichzeitig mit Benzopurpurin, so schlägt die Baumwollfärbung mit SS. in Blau um, die Seidenfärbung hingegen nicht; hieraus kann man schlieſsen, daſs das Benzopurpurin in der Baumwolle als Salz, in der Seide mit einer basischen Gruppe der Seidensubstanz gebunden ist.

Für die von HEERMANN aufgestellte ionetische Beiztheorie wird als Hauptbeweis der Satz aufgestellt, daſs das Gleichgewicht zwischen Base und S. in der Beize konstant bleibt, daſs also Base und S. von der Seidenfaser in genau demselben Verhältnis aufgenommen werden, wie sie in dem Beizbade vorkommen. Nach dem Vf. gibt die Praxis dieser Anschauung Unrecht. Die Eisenbeize ist nach dem Passieren einiger Partien sauer geworden. Beim Beizen mit Bädern von Chromsulfat ist ein Zusatz von Soda geboten. Die Behandlung der Beizen in der Seidenfärberei richtet sich im allgemeinen nach Zweckmäſsigkeitsgründen, ist aber keinesfalls von dem Gedanken beeinfluſst, daſs die Beize in demselben Zustande, wie sie sich im Bade befindet, von der Seide aufgenommen wird. Man sorgt sowohl in der Seiden- und Baumwollfärberei stets für basische Beizen, meist durch Zusatz von Soda. Wie die Erfahrung lehrt, ist die von der Baumwolle oder Seide aufgenommene Beizenmenge von der Konzentration u. der Basizität der Beize abhängig. Hieraus geht hervor, daſs die Fasern die Beize in einer basischeren Form aufzunehmen bestrebt sind, als sie in dem Beizbade vorhanden ist.

Der Vf. betont, daſs die Ionenlehre lediglich zur Erklärung fast aller chemischen Vorgänge dient, an sich jedoch keine abgeschlossene Beiztheorie zu bieten vermag. (Färberzeitung **15**. 248—50. 15/8.) PRAGER.

Henri Schmid, *Die Anwendung der haltbaren Hydrosulfite in der Druckerei.* Bericht über die Arbeiten und Patente betreffend die Verwendung beständiger Doppelverbb. hydroschwefliger Salze im Zeugdruck. (Chem.-Ztg. **28**. 739—44. 6/8.) WOY.

Ludwig Paul, *Über die Fluorazone, eine neue Gruppe von Farbstoffen, welche durch Zersetzung der Aminoazofarbstoffe beim Zusammenschmelzen mit Resorcin entstehen.* Wenn *Aminoazofarbstoffe* mit *Resorcin* verschmolzen werden, so erfolgt nach dem Vf. eine eigentümliche, bisher unbekannte Zers., und es entstehen Farbstoffe einer neuen Art, welche vom Vf. *Fluorazone* genannt werden. Dieselben sind durchaus verschieden von dem beim Erhitzen von Aminoazoverbb. mit Carbolsäure entstehenden Prodd. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**. 2235; D.R.P. 65181; LIEBIGs Ann. **272**. 239; **286**. 227. 231). Erfolgt die Resorcinschmelze im Beisein noch einer Komponente, wie Anilin und seiner Derivate, so liefern die Aminoazofarbstoffe Farbstoffe einer anderen, ebenfalls neuen Art. Da es nun möglich ist, die Zers. so zu leiten, daſs zunächst nur die Farbstoffe der ersten Gruppe entstehen, die erst durch den Zusatz von Anilin etc. in die meist rot gefärbten Farbstoffe der zweiten Gruppe übergehen, so hat es den Anschein, daſs beide Reaktionsphasen durch das Verhältnis ausgedrückt werden, in welchem die grünen Zwischenverbb. bei der Safraninbildung zu den Safraninen stehen. Die Verschiedenheit der roten Farbstoffe der zweiten Gruppe von den Safraninen ergibt sich aus dem Verhalten gegen salpetrige S.; die Safranine sind diazotierbar, die neuen Farbstoffe aber nicht. Indessen besitzen die neuen Farbstoffe eine gewisse Ähnlichkeit mit den Farbstoffen der Magdalarotgruppe. Es gelang leicht, sie in Farbstoffe der Rosindulingruppe überzuführen, und der Vf. nimmt an, daſs die bei der Verschmelzung der Aminoazofarbstoffe mit Resorcin entstehenden beiden neuen Farbstoffgruppen zwei neue Zersetzungsphasen darstellen, welche die Aminoazofarbstoffe, insbesondere die des Naphtalins, bei der Rosindulinschmelze erleiden. Die Konst. der neuen Farbstoffe ist noch nicht aufgeklärt. Der Vf. beschreibt die Darst. u. die tinktoriellen Eigenschaften der Fluorazone aus folgenden Aminoazoverbb.: p-Oxybenzolazo-α-naphtylamin, p-Aminobenzolazo-α-napthylamin, Sulfanilsäureazo-α-naphtylamin, Sulfanilsäureazo-p-tolyl-α-naphtylamin, Aminoazonaphtalin. Zur Charakteristik z. B. des aus p-Oxybenzolazo-α-naphtylamin und Resorcin entstehendes Fluorazons sei angeführt: Die alkoh. Lsg. ist dichroitisch rotblau gefärbt mit gelblich-roter Fluores-

zenz, die auf Zus. von NH_3 sehr stark wird; durch HCl wird die Lsg. rein rot, zeigt aber doch schwache Fluoreszenz; auch mit überschüssiger Natronlauge entsteht eine rote, schwach fluoreszierende Lsg.; in konz. H_2SO_4 löst sich der Farbstoff violett, bei Zus. von W. rot.

Von den aus Fluorazonen durch Einwirkung einer weiteren Komponente entstehenden Farbstoffen werden diejenigen aus folgenden Ausgangsmaterialien eingehender beschrieben: 1. p-Aminobenzolazo-α-naphtylamin + Anilin + Resorcin, 2. p-Aminobenzolazo-α-naphtylamin + p-Toluidin + Resorcin, 3. p-Aminobenzolazo-α-naphtylamin + Dimethyl-p-phenylendiamin + Resorcin, 4. p-Aminobenzolazo-α-naphtylamin + p-Aminophenetol + Resorcin, 5. p-Aminophenolazo-α-naphtylamin + p-Aminophenol + Resorcin, 6. p-Aminobenzolazo-α-naphtylamin + α-Naphtylamin + Resorcin, 7. p-Oxybenzolazo-α-naphtylamin + p-Aminophenol + Resorcin.

Die Überführung der Fluorazone in rote Farbstoffe durch Einwirkung einer weiteren Komponente gelingt nur bei den aus parasubstituierten gemischten Aminoazoverbb. (z. B. p-Oxybenzolazo-α-naphtylamin) hergestellten Prodd. Diese Rk. versagt dagegen bei den aus unsubstituierten gemischten Aminoazofarbstoffen (z. B. Benzolazo-α-naphtylamin) erhältlichen Prodd. Hier erfolgt erst bei 180—190° Einwirkung, und die entstehenden Verbb. erweisen sich als Rosinduline. Ganz im gleichen Sinne verwandeln sich die aus parasubstituierten gemischten Azofarbstoffen entstandenen safranin- oder magdalarot-ähnlichen Farbstoffe bei weiterem Erhitzen auf 180—190° in Farbstoffe der Rosindulingruppe. So erhielt der Vf. aus p-Aminobenzolazo-α-naphtylamin, Resorcin u. salzsaurem Anilin bei 180—190° einen Farbstoff, der als *Aminorosindulin* betrachtet werden kann. (Chem.-Ztg. **28**. 765—72. 13/8.) PRAGER.

Karl Hassack, *Galalith und Zelluloid.* Galalith (= Milchstein) wird dadurch hergestellt, daſs der durch Lab aus Magermilch gefällte Quark mit Lauge oder Soda durch Erwärmen gel. und filtriert wird. Das klare Filtrat wird durch SS. gefällt und der durchsichtige entwässerte Nd. mit Formaldehyd behandelt. Hierdurch entstehen Körper von hornartiger Beschaffenheit, die sich zu allen möglichen Gegenständen verarbeiten lassen. Vf. bespricht Eigenschaften u. bisherige Anwendungen des Galaliths und im Vergleiche hiermit die des Zelluloids, in dessen Herst. neuerdings bemerkenswerte Fortschritte gemacht worden sind. (Österr. Chem. Ztg. **7**. 341 bis 346. 1/8. [19/3.*].) WOY.

Oscar Guttmann, *Das älteste Dokument zur Geschichte des Schieſspulvers.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der ältesten, das Schieſspulver erwähnenden Urkunden. Er hat in einem bisher unbeachtet gebliebenen Manuskript von WALTER DE MILLEMETE der Bücherei von Christchurch in Oxford aus dem Jahre 1326 die Abb. eines flaschenförmigen Geschützes aufgefunden. Ein Krieger in voller Rüstung ist im Begriff, dieses auf einer Holzbank ruhende Geschütz mit einer glühenden Stange abzufeuern, um damit ein Schloſstor zu sprengen. Die Erkennung der treibenden Kraft von schieſspulverähnlichen Mischungen muſs daher zwischen den Jahren 1313 u. 1325 erfolgt sein. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1060—62. 29/7. [18/6.] London.) WOY.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 24e. Nr. 152840 vom 11/7. 1903. [15/8. 1904].

Maschinenbau-Anstalt Humboldt, Kalk b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Wassergas.* Bei dem Dellwickverf. wird bekanntlich in der Aufblaseperiode so gearbeitet, daſs die Verbrennungsgase stets viel mehr Kohlensäure als Kohlenoxyd enthalten, wodurch die Ausbeute an *Wassergas* wesentlich erhöht wird. Um diesen Effekt zu sichern, erfolgt nun die Zu- und Abführung der Luft, bezw. die der Luft u. des Dampfes durch in den Seitenwandungen des Generators angeordnete Düsen, wodurch erreicht wird, daſs die Gebläse bei bestimmtem Brennstoffe mit gleichbleibenden, die gröſste Nutzwirkung ergebenden Spannungen arbeiten können. Dabei wird zur Sicherung des Effekts die Luft in gröſserer Höhe, der Dampf in geringerer, innerhalb der ersten liegenden Höhe durchgeblasen.

Kl. 53e. Nr. 153720 vom 1/6. 1901. [27/7. 1904].

Charles de Bock, St. Josse ten Noode b. Brüssel, *Verfahren zum Sterilisieren von Natur- und Kunstbutter und Milch, sowie zum Pasteurisieren und Sterilisieren von fettigen und flüssigen Stoffen.* Um das Sieden während des Sterilisierens zu verhindern, läuft die M. in den verschiedenen Behandlungselementen in der Form senkrechter Säulen um, die in der Richtung ihrer Achsen sich bewegen, und zwar nur unter Einw. eines regelbaren, hydrostatischen Druckes, welcher in den Elementen der Sterilisatorbatterie allmählich entsprechend der Erhöhung der Heiztemperatur, sowie mit den, entsprechend dem Bedürfnis jeder Operationsphase regelbaren Durchgangsgeschwindigkeiten zunimmt. Auſser dem Sieden der M. soll hierdurch auch das Anhaften derselben an den Wänden der Vorrichtungen vermieden werden. Nach dem Sterilisieren wird die M. einer schnellen und heftigen Abkühlung dadurch unterworfen, daſs die senkrechten Massesäulen während der Abkühlung durch nacheinander sich vervielfältigende Verzweigungen in wachsender, geometrischer Progression und von beliebiger Art verteilt werden.

Kl. 53g. Nr. 152670 vom 16/1. 1903. [20/7. 1904].

Martin Raabe, Danzig, *Vorrichtung zur Herstellung eines Futtermittels aus Melasse und festen Zusatzstoffen.* Zur Herst. eines Futtermittels aus Melasse und Zusatzstoffen, namentlich gerbsäurehaltigen Stoffen, dient ein mit dem Melassegefäſs verbundener Mischbehälter zum Brühen der Zusatzstoffe durch Dampf; hierbei wird der Dampfmantel des Behälters, in welchen das Melassegefäſs eingesetzt wird, mit dem Dampfraume eines den Mischbehälter dampfdicht umschlieſsenden Wasserbades in Verbindung gebracht. Durch diese Verbindung wird ein besonderer Dampfkessel zur Erzeugung des zum Vorwärmen der Melasse im Fasse, sowie zum Erhitzen des Melassefuttergemisches und zum Brühen der gerbsäurehaltigen Zusatzstoffe im Mischbehälter dienenden Dampfes erspart und auſserdem die gesamte Anordnung der Vorrichtung auf möglichst geringen Raum zusammengedrängt.

Kl. 78b. Nr. 153188 vom 29/11. 1902. [1/7. 1904].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung einer Zündmasse für Zündhölzer.* Zur Herst. einer keinen freien Phosphor enthaltenden und sich mit W. nicht zersetzenden Zündmasse werden an Stelle

der bisher verwendeten Phosphorverbb. *Hypothiophosphite* oder *Thiophosphite* von Metallen beispielsweise *Zinkhypothiophosphit* u. *Zinkthiophosphit* in Mischung mit Kaliumchlorat, Leimlsg. etc. verwendet. Die Hypothio- u. die Thiophosphite werden durch allmähliches Erhitzen einer Mischung von rotem Phosphor, Schwefel und Schwefelmetall auf 450° unter gutem Durchrühren in einer Kohlensäureatmosphäre erhalten. Durch gutes Durchrühren wird ein Erhitzen auf noch höhere Temperatur (vgl. FERRAND, Ann. chim. et phys. VII. 17. 388—432) unnötig. Als Schwefelmetalle kommen *Antimonsulfid, Eisensulfid, Kupfersulfid* und *Zinksulfid* in Frage.

Kl. 89c. Nr. 153856 vom 12/5. 1901. [28/7. 1904].
(Zus.-Pat. zu Nr. 149593 vom 15/2. 1901.)

Carl Steffen, Wien, *Preſsverfahren zur Gewinnung reiner konzentrierter Rübenpreſssäfte und zuckerreicher Preſsrückstände.* Nach dem Verf. des Hauptpatents läſst man unverd., rohen, zweckmäſsig erhitzten Rübensaft auf frisch geriebenen Rübenbrei oder auf Rübenschnitzel einwirken u. zerlegt nach ganzer oder teilweiser Abtrennung der Fl. vom Brei oder von den Schnitzeln diese in geeigneten Vorrichtungen in Preſssaft und Preſsrückstand mit dem Effekt, daſs sowohl dieser Preſssaft als auch der vorher verwendete Rübenrohsaft (*Wärmesaft*), nach bekanntem Verf. geschieden, sehr reine Scheidesäfte liefert, während im Preſsrückstand erhebliche Mengen Extraktivstoffe zurückbleiben, und das Verhältnis zwischen W. und Zucker in dem Rückstand erheblich unterhalb des Verhältnisses zwischen W. und Zucker in dem abgetrennten Safte bleibt. Die Reinheit der Säfte u. die Menge der in den Rückständen verbleibenden Extraktivstoffe wird nun noch wesentlich erhöht, wenn man einen Preſsrohsaft als Wärmesaft verwendet, dessen Konzentration durch Eindampfen oder Abdunsten über die normale Konzentration des Preſssaftes der verwendeten zerkleinerten Rüben, vorteilhaft um 25% erhöht ist.

Bibliographie.

Krawkow, N. P., Grundriſs der Pharmakologie. Teil I. (Russisch.) St. Petersburg 1904. 8. 401 SS. Mark 7,50.

Lassar-Cohn, Allgemeine Gesichtspunkte für organisch-chemisches Arbeiten. Hamburg 1904. gr. 8. 79 SS. Mark 2.

Lehmann, O., Flüssige Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen. Leipzig 1904. gr. 4. VI und 264 SS. mit 39 Lichtdrucktafeln und 483 Figuren. In Mappe. Mark 20.

Lewes, V. B., Service Chemistry. Short manual of Chemistry and its applications in Naval and Military Services. Revised edition. London 1904. 8. 574 pg. with figures. cloth. Mark 16.

Lintner, C. J., Grundriſs der Bierbrauerei. 3., neubearbeitete Auflage. Berlin 1904. 8. mit 37 Abbildungen. Leinenband. Mark 2,50.

Lommel, E. v., Lehrbuch der Experimentalphysik. 11. Auflage, herausgegeben von **W. König**. Leipzig 1904. gr. 8. 596 SS. mit 1 Spektraltafel u. 424 Figuren. Mark 6,40. In Leinwandband Mark 7,20.

Schluſs der Redaktion: den 29. August 1904.

Alleinige Inseraten-Annahme bei

Anzeigen.

Insertions-Gebühren für die 60 mm breite gespalt. Petitzeile 30 Pfennige.

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 11.

Auch die für die „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft" bestimmten Anzeigen (Preis für die 100 mm breite Petitzeile: 60 Pfennige), sind an R. Friedländer & Sohn in Berlin zu richten. — Beilagen für jede der beiden Zeitschriften werden durch dieselbe Firma besorgt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN, BERLIN, NW. 6, Karlstrasse 11.

Lager-Kataloge: Chemie: No. 412, 413, 414.

No. 412. Chemie I. Reine Chemie.
No. 413. Chemie II. Angewandte Chemie.
No. 414. Chemie III. Chemische Technologie.

Auf Verlangen werden diese Kataloge gratis und franko gesandt.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Ausserordentliche Preisermässigung.

Um mit den letzten Exemplaren schnell zu räumen, offerieren wir bis auf Widerruf:

Jahresbericht

über die Fortschritte auf dem Gebiete der

reinen Chemie.

Bearbeitet im Verein mit mehreren Fachgenossen und herausgegeben von

Prof. **W. Staedel.**

9 Jahrgänge: 1873—81 in 9 starken Bänden, soviel als erschienen.

Anstatt des Ladenpreises von 112 Mark für **36 Mark.**

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstrasse 11

offerieren in gut erhaltenen Exemplaren zu beistehenden Preisen:

Beilstein, Handb. d. organ. Chemie. 2. Aufl. 3 Bde. 1886—90. geb. ℳ 20.—
- dasselbe. 3. Aufl. 4 Bde. 1893—1900. Hfzbde. (208 ℳ.) ℳ 170.—
Berichte d. Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 1—32. 1868—99, m. 3 Generalregistern. geb. Originaldruck. ℳ 900.—
Classen, Ausgew. Methoden d. analyt. Chemie. 2 Bde. 1903. geb. (40 ℳ.) ℳ 34.—
Dammer's Handbuch d. chem. Technologie. 5 Bde. Hfz. (112 ℳ.) ℳ 80.—
Gmelin-Kraut, Anorganische Chemie. 6. Aufl. v. Naumann, Jörgensen u. a. 3 Bde. in 6 Thln. m. Reg. 1874—97. Vollständiges Expl. Selten. ℳ 110.—
Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. Chemie. Neueste Aufl. v. Michaelis-Horstmann u. a. 5 Bde. in 11 Abt. 1879—98. Hfzbde. (211 ℳ.) ℳ 110.—
Ladenburg's Handwörterb. d. Chemie. 13 Bde. m. Reg. 1883—96. (250 ℳ.) ℳ 105.—
- dasselbe geb. in Hfzbdn. ℳ 118.—
Mayer, A., Agrikulturchemie. 5. Aufl. 3 Bde. 1902. ℳ 22.—
Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. 3. Aufl. 7 Bde. 4°. 1881. (Ldpr. 260 ℳ). Hfzbde. Schönes Exemplar. ℳ 50.—
- Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—7. 1887—1901. Hfzbde. (298 ℳ.) ℳ 210.—
Roscoe-Schorlemmer, Anorganische Chemie. 2. Aufl. 2 Bde. (50 ℳ.). ℳ 10.—
- Organ. Chemie, fortges. v. Brühl. 7 Bde. m. Reg. (154 ℳ.) Hfzbde. u. br. ℳ 100.—

Vorrätig bei **R. Friedländer & Sohn** in **Berlin,** NW., Karlstr. 11.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von **A. Mitscherlich.**

Mit den Bildnissen von **Mitscherlich** und **Berzelius.**

Ein Band in gross-8 von 678 Seiten mit 85 Abbildungen im Text und 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenzlehre Schlufssteinlegung

von **Ludwig Zeschko,**

Verf. von „Neue chemische Theorie".

I.

35 Seiten in -8. Preis 1 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Als Sonderausgabe aus den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft" erschien:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild

im Auftrage der Deutschen Chem. Gesellschaft verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in -8 mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Hähne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt

(über 5000 Stück geliefert)

Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.

Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Ber

Nr. 12.
S. 869–928.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark.
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Herz (W.), Physikalische Chemie 869.
Bruni (G.) und Manuelli (A.), Molekularzustand von Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln 869.
de Kowalski (J.) und Zdanowski (B.), Messung elektrolytischer Widerstände 869.
Vandenberghe (A.), Dissociation gelöster Körper 870.
Bodländer (G.), Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten u. atomistische Dimension 871.
Abegg (R.), Elektrodenvorgänge und Potentialbildung bei minimalen Ionenkonzentrationen 872.
Danneel (H.), Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension 872.
Kohlrausch (F.) u. Grüneisen (E.), Leitvermögen wss. Lsgg. von Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen 872.
Warburg (E.) u. Regener (E.), Chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper 873.
Böhm-Wendt (C.), Ionisation von Gasen und Dämpfen durch Poloniumstrahlen 873.
Burton (E. F.), Aus Rohpetroleum gewonnenes radioaktives Gas 874.
Chabot (J. J. T.), Neue Radiation oder neue Emanation 874.
Ladenburg (E.), Spektrale Energieverteilung der „Quecksilberlampe aus Quarzglas" 874.
Hallwachs (W.), Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie 875.

Anorganische Chemie.

Hofmann (A.), Anorganische Chemie 875.
Grunmach (L.), Best. der Oberflächenspannung und des Molekulargewichts von verflüssigtem Stickstoffoxydul 875.
Küster (F. W.) u. Kremann (R.), Hydrate der Salpetersäure 876.
Dewar (J.), Verflüssigung des Heliums 877.
Cartaud (G.), Struktur der Metalle 878.
Gröger (M.), Chromate von Zink und Kadmium 878.
Oechsner de Coninck (W.), Kobaltchlorür 878. — Synthese von Sulfaten 879.
Paschen (F.), Von den Kathodenstrahlen des Radiums in Metallen erzeugte Sekundärstrahlung 879.
Grossmann (H.) u. Krämer (H.), Komplex-

verbb. der Molybdän- und Wolframsäure mit organischen Säuren 879.
Holtsema (C.), Dichte von Goldkupfer- und Goldsilberlegierungen 880.
Liebermann (L.), Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch kolloidale Platinlsgg. 880.
Liebermann (L.) und v. Genersich (W.), Katalytische Wirkung des kolloidalen Platins auf Wasserstoffsuperoxyd 881.
Liebermann (L.), Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch die Fermente des Malzauszuges 881. — Wasserstoffsuperoxydkatalyse einiger Pflanzenextrakte 881. — Wasserstoffsuperoxydkatalyse mit Extrakten tierischen Ursprungs 882. — Guajakrk. und das Terpentinöl 882. — Guajakrk. des Blutes 882. — Guajakrk. des kolloidalen Platins 882.
Boudouard (O.), Legierungen von Zink und Magnesium 882.

Organische Chemie.

Guareschi (I.), Umwandlung der Amide in die entsprechenden primären Alkohole 883.
Lemoult (P.), Kristallisierte Verb. von Bleiacetat und Bleithiosulfat 883.
Fichter (F.) u. Pfister (A.), Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren 883.
Fittig (R.), Laktonsäuren, Laktone und ungesättigte Säuren 884.
Fittig (R) und Lepère (E.), Isomere Oxyvalerolaktone 887.
Fittig (R.), Borstelmann (P.) u. Lurie (M.), Isomere Äthylcrotonsäuren 888.
Fittig (R.) und Hadorff (K.), Polymerisierung der Phenylisocrotonsäure 888.
Fittig (R.) u. Stadlmayr (F.), Polymerisierung des Phenylbrombutyrolaktons unter HBr-Abspaltung 889.
Kohlrausch (F.) und Mylius (F.), Wss. Lsgg. des Magnesiumoxalats 890.
Gillot (H.), FF. einiger Zuckergemische 890.
Purdie (Th.) und Irvine (J. C.), Stereoisomere Tetramethylmethylglucoside und Tetramethylglucose 891.
Irvine (J. C.) und Cameron (A.), Alkylierung der Galaktose 892.
Gutbier (A.), Rk. des Ferrocyankaliums 892.
Siemonsen (L.), Konstitution des β-Methylallantoins 892.
Behrend (R.), Oxydation der Harnsäure in alkal. Lsg. 896.
Einhorn (A.) u. Prettner (A.), Anormale Salzbildung bei den Trialkyltrimethylentriaminen 898.
Lougouinine (W.), Latente Verdampfungswärme des Anilins 900.
Schultz (G.), Rohde (G.) und Bosch (E.), Äthylbenzylanilin 900.
Piccinini (G.), Kondensation des Cyanessigesters m. einigen aromat. Dioxyaldehyden 902.
Bühner (A.), Benzaminosulfosäure 904. — Alkylierung der Säureamide 904.
Guareschi (I.), Umwandlung der β-Aminoamide in β-Ketonamide 905.
Padoa (M.), Gleichgewichte zwischen Chlor- und Bromkampfer 906.
v. Hemmelmayr (F.), Ononin 907.
Herzig (J.) u. Tscherne (R.), Gallo- und Resoflavin 907.
Siegfried (M.), Protokyrine 908.

Physiologische Chemie.

Jalowetz (E.), Verteilung der Na-Substanz in der Gerste 908.
Prior, Stickstoffgehalt in Gerste und Malz 908.
Heinisch (W.) und Zellner (J.), Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.) 909.
Bexheft (A.), Hämagglutinine 909.
Gonnermann (M.), Fermente oder Fermentgemische? 909.
Porcher (Ch.) und Hervieux (Ch.), Nach subkutanen Skatolinjektionen vorhandener Farbstoff im Harn 909.
Hawk (P. B.) und Gies (W. J.), Einfluß äußerlicher Blutungen auf chemische Änderungen im Organismus, mit besonderer Berücksichtigung des Eiweißzerfalls 910.
Mathews (A. P.), Ursache der pharmakologischen Wirkung der Jodate, Bromate, Chlorate etc. 910.
Stewart (G. N.), Einfluß der Stromata und der Fl. der lackfarbenen Blutkörperchen auf die Produktion von Hämolysinen und Agglutininen 911.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Prior, Bedeutung der gärungsphysiologischen Forschung für die Praxis 911.
Paulesco (N. C.), Wirkung von Alkalisalzen auf die lebende Substanz 912.
v. Bandrowski (F. R.), Einfluß des Bauerschen Extraktes auf die Gärkraft der Hefe 912.
Viala (P.) und Pacottet (P.), Entw. der Black Rot 913.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Rühle (H.), Nahrungsmittelchemie 913.
Grossmann u. Meinhard, Beurteilung der holländischen Butter 913.
Micko (K.), Xanthinkörper der Hefenextrakte 913.

Medizinische Chemie.

Donath (J.), Phosphorsäuregehalt der Cerebrospinalflüssigkeit bei verschiedenen, insbesondere Nervenkrankheiten 914.
Mansfeld (G.), Donathscher Nachw. von Cholin in Fällen von Epilepsie 914.
Baer (J.), Acidose beim Phlorhidzindiabetes des Hundes 914.
Beebe (S. P.), Chemie bösartiger Gewächse 914.

Analytische Chemie.

Hinds (J. I. D.), App. zur Best. des Wasserstoffäquivalents von Metallen 915.
Grittner (A.), Chemische Zus. und Heizwert der Kohlen Ungarns 915.
v. Konek (F.), Chemische Zus. und Heizwert der Kohlen Ungarns 915.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 12. 21. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, *Physikalische Chemie.* Bericht über Arbeiten des Jahres 1903. (Chem. Ztschr. 3. 564—67. 1/7.) Woy.

G. Bruni u. **A. Manuelli**, *Molekularzustand von wasserfreien und hydratisierten Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln.* Die Vff. geben einen kurzen kritischen Überblick über die Frage der *Hydratation in Lösung* und die Methoden, die Hydratation nachzuweisen. Die Vff. bestimmen das Mol.-Gew. von $MnCl_2$, $CoCl_2$ und $CuCl_2$ wasserfrei, wasserhaltig und mit Zufügung von W. zu dem gelösten wasserfreien Salz in dem nichtdissociierenden Urethan und in dem stark ionisierenden Acetamid. Die Molekulardepression ist für das erste Lösungsmittel 51,4°, für das zweite 36,3°. Die drei wasserfreien Salze ergeben, in *Urethan* gel., im Widerspruch mit früheren Angaben, die normalen Werte für das Mol.-Gew. W. liefert nahezu normale Zahlen. Fügt man W. zu dem gel. wasserfreien Salz, so ergeben sich zu kleine Erniedrigungen. Löst man das hydratisierte Salz, so bleiben 0,7—1,6 Mol. W. mit dem Salz verbunden. *Acetamid* ist, wenn man in einem trockenen Luftstrom arbeitet, ein vorzügliches und außerordentlich stark dissociierendes Lösungsmittel (DE. = 59!). KJ ist in einer $^1/_8$-n. Lsg. vollständig dissociiert. Von den Schwermetallsalzen ist $MnCl_2$ am stärksten dissociiert ($i = 2{,}5$ für eine $^1/_{10}$-n. Lsg.), $CuCl_2$ am schwächsten ($i = 1{,}7$ für eine $^1/_{10}$-n. Lsg.). W. bei Ggw. von anhydrischem Salz gibt die normale Gefrierpunktserniedrigung. Wasserhaltiges $MnCl_2$ und $CoCl_2$ spaltet in Acetamid alles W. ab; dasselbe scheint für das $CuCl_2$ zu gelten. (Z. f. Elektrochemie 10. 601—4. 12/8. [18/7.] Bologna.) W. A. Roth-Berlin.

J. de Kowalski und **B. Zdanowski**, *Messung elektrolytischer Widerstände.* Die bekannte Methode von Kohlrausch stößt bei sehr hohen Widerständen (ca. 10^6 Ohm) auf immer wachsende Schwierigkeiten, welche das Verlangen nach einer jene ergänzenden Methode wachrufen, die auch bei extrem hohen Widerständen völlig zuverlässige Resultate liefert. Andererseits wird die Messung mittels Gleichstrom durch die Erscheinungen der Polarisation und der elektrischen Konvektion stark beeinträchtigt. Die Vff. haben darum eine andere Methode ausgearbeitet, die im Prinzip von Siemens 1860 für die Messung der Isolierung von Kabeln vorgeschlagen worden ist. Das Prinzip besteht darin, daß ein Kondensator gegen den zu messenden Widerstand geladen wird. Sind die Kapazität des Kondensators, die EMK. und die Dauer der Ladung bekannt, so läßt sich die Größe des Widerstandes bestimmen. Bei der Übertragung dieser Methode auf elektrolytische Widerstände ist zu berücksichtigen, daß dieselben nicht als rein chemische Widerstände betrachtet werden können. Die elektrostatische Kapazität des durch die Elektroden gebildeten Kondensators, die bei Fll. mit hoher DE. einen beträchtlichen Wert erreicht, kommt als störender Umstand in Frage.

Im Anschluß an skizzierte Schaltungsschemata und auf Grund theoretischer

Betrachtungen von KOHLRAUSCH und WIEN werden die Bedingungen erörtert, unter denen die durch die Eigenart der elektrolytischen Widerstände bedingten Fehler verschwindend klein gemacht, bezw. mit in Rechnung gezogen werden können. Die ganze Einrichtung des App. und die bei seiner Anwendung zu benutzenden mathematischen Formeln lassen sich nicht auszugsweise wiedergeben; erwähnt sei nur folgendes: Als Stromquelle dient eine Akkumulatorenbatterie; ferner wird verwendet ein Luftkondensator und ein KOHLRAUSCHsches Widerstandsgefäfs mit blanken Pt-Elektroden (um den oxydierenden Einfluſs von Platinschwarz auf organische Verbb. zu vermeiden). Ein EDELMANNscher Unterbrecher gestattet, die Dauer der Ladung des Kondensators von 0,000001563—0,017193 Sek. zu variieren und dadurch jeweils die günstigsten Bedingungen für exakte Messungen zu schaffen. Das Widerstandsgefäfs wurde, um völlige Isolierung zu erreichen, in einen Thermostaten mit Petroleumfüllung gesetzt. Die mit A., bezw. mit reinem W. angestellten Probeverss. führten zu Resultaten, die völlig im Einklange mit der Theorie der Vff. stehen. Die Leitfähigkeit von reinem W. wurde um $^1/_8$% höher als von KOHLRAUSCH gefunden; der geringe Unterschied kann durch den bei KOHLRAUSCHs Anordnung in Betracht kommenden Einfluſs der Kapazität der Elektroden verursacht sein.

Die neue Methode wurde angewandt auf die Messung der von M. WILDERMANN nach der herkömmlichen Methode bestimmten elektrischen *Leitfähigkeit von Trichloressigsäure in Äthylalkohol*. Benutzt wurde ein A. mit geringem Wassergehalt, da völlig anhydrischer A. wegen seiner starken Hygroskopizität leicht Veränderungen während eines Vers. bewirkt. Die Leitfähigkeit war bei 18,9° = $0{,}318 \cdot 10^{-6}$. Der Wert λ_∞ für A. wurde durch Multiplikation des Wertes λ_∞ für W. mit 0,34 berechnet. Das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz findet sich annähernd bestätigt. Die *K.* der Trichloressigsäure in W. beträgt $7 \cdot 10^{-1}$, ungefähr das $0{,}5 \cdot 10^{-6}$-fache der Konstante in W. — In weiteren Verss. mit Gemischen von A. und Bzl., worin bestimmte Mengen S. aufgelöst wurden, konnte der Einfluſs eines zugesetzten Nichtleiters auf den elektrischen Widerstand ermittelt werden. Die molekulare Leitfähigkeit der Trichloressigsäure ist hierin immer kleiner als in reinem A. Das von ARRHENIUS für solche Fälle aufgestellte Gesetz wurde bestätigt gefunden. (Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] **18**. 105—34. 15/8.) MITTASCH.

Ad. Vandenberghe, *Dissociation gelöster Körper*. IV. (Forts. von Bull. Acad. roy. Belgique **1903**. 908; C. **1904**. I. 73.) Gegenstand vorliegender Unters. ist die Dissociation polymerisierter Verbb., insbesondere des *Önanthylpolyaldehyds*, $(C_7H_{14}O)_x$, der sowohl in fl. wie in festem Zustande — die beide gleiche Resultate lieferten — benutzt wurde. Als Lösungsmittel dienten: Acetophenon, gewöhnlicher Aceton und Diäthylaceton. Die kryoskopische Konstante des ersten wurde = 47,9, die des dritten = 26,3 gefunden. Bei der Auflösung verschiedener Mengen von Polyaldehyd wurden folgende (scheinbare) Molekulargewichte gefunden:

Lösungsmittel	% gel. Stoff	Molekulargewicht
Acetophenon (18,25°)	5	270
	13	298
Aceton (56°)	8	263
	11	276
Diäthylaceton (102°)	22	247

Hieraus folgt, daſs der Polyaldehyd teilweise dissociiert ist, und daſs diese Dissociation mit wachsender Verdünnung und steigender Temperatur zunimmt. Nachträgliche Zufügung von Naphtalin zu dem Gemisch von Keton und Polyaldehyd

gibt für Naphtalin das n. Molekulargewicht, ein Beweis dafür, dafs die Spaltung der polymerisierten Molekeln durch Ggw. der Fremdsubstanz nicht beeinflufst wird. Die Dissociation polymerisierter Verbindungen gehorcht mithin — im Gegensatze zu Molekularassociationen — den Gesetzen der Dissociation in Gasen.

Nach der von BRUYLANTS und PERKIN angegebenen Methode konnte der Önanthylpolyaldehyd nicht in Kristallen, sondern nur in fl. Zustande (D^{15}. 0,910) erhalten werden, dagegen wohl auf Vorschlag von L. HENRY in folgender Weise: Gewöhnlicher Önanthylaldehyd von KAHLBAUM fraktioniert, mit K_2CO_3 behandelt, der hierdurch gebildete Polyaldehyd mit Ä. (oder Aceton) aufgenommen und dieser verdampft; der sirupartige Teil von den Kristallen durch Absaugen getrennt. Um auch diesen Teil zum Erstarren zu bringen, wurden nachträglich einige Kristalle eingetragen, die sich aber überraschenderweise in dem fl. Anteil auflösten. Da das Molekulargewicht des fl. und des festen Polyaldehyds dasselbe ist, liegt die Frage vor, ob dieselben stereoisomere Verbb. darstellen. (Bull. Acad. roy. Belgique 1904. 821—32. [3/6.] Gent. Lab. für allgem. Chemie.) MITTASCH.

G. Bodländer, *Zeitgröfsen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension.* Vf. wendet sich gegen einzelne Schlüsse HABERs (S. 493). Dafs sich für Lagg., die sich nicht realisieren lassen, abnorme Geschwindigkeiten ergeben, ist nicht auffällig. Man darf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ohne weiteres in einem Intervall von 10^{-24} bis 1 der Konzentration proportional setzen. Auch ist die Proportionalität zwischen Konzentration und aktiver M. nicht für ein so grofses Konzentrationsbereich bewiesen und braucht für die unmittelbare Umgebung der Elektrode nicht zu gelten. Es macht allerdings Schwierigkeiten, alle Rkk. komplexer Ionen auf die Einzelionen zurückzuführen, die sicher nur in minimaler Menge vorhanden sind. Aber man darf bei allmählicher Abnahme einer Konzentration (z. B. der der Ag-Ionen in einer AgCl-Lsg. bei fortgesetztem Zusatz von KCl) nicht eine Grenze annehmen, von der ab die Konzentration nur noch ein Postulat, keine Realität mehr ist. Stehen $K^{\cdot}$-, $Hg^{\cdot}$-, CN'-, $Hg(CN)_4''$-Ionen und Hg miteinander im Gleichgewicht, so kann man sich das resultierende Potential auch, ohne die kaum vorhandenen $Hg^{\cdot}$-Ionen in Rechnung zu setzen, erklären. Bei stark komplexen Ionen spielt die Abgabe der negativen Ladung seitens der schwach elektroaffinen Anionen oft eine gröfsere Rolle als die Aufnahme von positiven Ladungen seitens der ebenfalls schwach elektroaffinen Metalle. — Wenn HABER den Widerspruch zwischen dem errechneten, aufserordentlich langsamen Zerfall der Komplexionen und der hohen Geschwindigkeit ihrer rein chemischen Rkk. nur durch Leugnung der atomistischen Teilbarkeitsgrenze oder der Realität der minimalen Konzentrationen erklären zu können glaubt, so gibt es noch den dritten Ausweg, bei der Rk. die Metallionen aus dem Spiel zu lassen, z. B. folgenden Reaktionsverlauf anzunehmen:

$$2Ag(CN)_2'' + S'' \rightleftarrows Ag_2(CN_4)S'''' = Ag_2S + 6CN'.$$

Die der Hauptrk. vorhergehende Addition hat nichts Befremdliches. Ionenrkk. gehen nicht mit unendlicher Geschwindigkeit vor sich; man mufs ein gewisses Maximum annehmen. Es gibt monotan verlaufende Rkk., an denen keine Ionen beteiligt sind. Wahrscheinlich reagieren die Komplexionen, die sich in einfache Ionen spalten können, auch dann schnell, wenn sie nicht vorher in die Einzelionen zerfallen sind. Man darf nicht nur Ionenrkk. annehmen. Wenn Ionenrkk. oft auch nur einen minimalen Anteil des Gesamtumsatzes ausmachen, so geben sie doch allein Aufschlufs über die freie Energie und die Grenze der Rk. Darin liegt der Vorteil der Einführung auch der minimalsten Ionenkonzentration in Rechnung.

Die kleinen Konzentrationen sind eine Realität. (Z. f. Elektrochemie **10**. 604—7. 12/8. [16/7.] Braunschweig. Elektrochem. Lab. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Berlin.

R. Abegg, *Elektrodenvorgänge und Potentialbildung bei minimalen Ionenkonzentrationen.* Lsgg. von Metallkomplexsalzen geben die glatteste Metallabscheidung. Von DANNEEL sind überzeugende Gründe für eine primäre Abscheidung angeführt, die eine außerordentlich große Nachbildungsgeschwindigkeit der Metallkationen aus den komplexen Anionen bedingen würde. Hg-Komplexsalzlsgg., deren Hg'-Konzentration ca. 10^{-40} ist, depolarisieren noch vollständig, während nichtkomplexe Hg-Salzlsgg. von gleicher Hg'-Konzentration es unvollkommen tun. Die potentielle Ionenkonzentration, das „Ionenreservoir", scheint dafür wesentlich zu sein. Es scheint in der Tat, daß sich die Ionen unendlich schnell aus den Komplexen bilden, im Widerspruch mit Beobachtungen von LEBLANC, SCHICK und KRÜGER. Vf. zieht die primäre Beteiligung der Metallionen dem von BODLÄNDER (s. vorst. Ref.) vorgeschlagenen Ausweg einer intermediären B. von noch komplexeren Ionen vor. Es ist nur ein allerdings vielfach gestützter Analogieschluß, daß man aus großen Reaktionsgeschwindigkeiten auf das Vorhandensein von Ionen schließt. Verschiedene Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß vielfach endliche Ionenkonzentrationen vorhanden sind, die sich mit unseren Hilfsmitteln nicht mehr nachweisen lassen. Die Best. der H'- und OH'-Konzentration im W. mittels Potentialdifferenzen ist ein glänzendes Beispiel für die quantitative Zuverlässigkeit der Methode. Nach NERNST ergeben sich für Oxydations- u. Reduktionselektroden Partialdrucke von H_2 u. O_2, die wie die behandelten Ionenkonzentrationen weit unter den atomistischen Dimensionen liegen. Aber auch hier müssen diese kleinen Größen als real angenommen werden. (Z. f. Elektrochemie **10**. 607—9. 12/8. [19/7.].) W. A. ROTH-Berlin.

H. Danneel, *Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension.* Vf. erkennt die Ableitung von HABERs Schluß, daß sich aus den minimalen Ionenkonzentrationen Bildungszeiten ergeben, die kleiner als 10^{-18} Sekunden sind, an, glaubt aber, daß sich daraus keine unmöglichen Folgerungen ergeben. HABER glaubt nicht, daß eine Rk. in so kurzer Zeit möglich ist. Doch brauchen die Ladungen nicht so große Wege, wie HABER annimmt (Durchmesser eines Atoms), zurückzulegen. Rkk. sind wahrscheinlich auch ohne direkte Berührung der Ionen möglich. Die zur Rk. nötige Annäherung wird je nach der Leitfähigkeit des Mediums für die Kraftlinien verschieden sein. Möglicherweise ist die Leitfähigkeit eines Mediums für elektrische und chemische Kraftlinien die gleiche. Vf. glaubt, daß man die Hypothese der Teilbarkeitsgrenze der Atome und Moleküle fallen lassen muß; es würde sonst die Frage auftauchen, bei welcher Verdünnung die Homogenität aufhört. Die HABERsche Berechnung, daß 10^9 Sekunden für die Nachlieferung von einem Äquivalent OH'-Ionen aus dem W. nötig sind, beruht auf der vom Vf. **nicht** geteilten Annahme, daß sich bei 1,67 Volt gegenüber einer H_2-Elektrode OH'-Ionen entladen. (Z. f. Elektrochemie **10**. 609—10. 12/8. [3/8.]) W. A. ROTH-Berlin.

F. Kohlrausch u. **E. Grüneisen**, *Leitvermögen wässeriger Lösungen von Elektrolyten mit zweiwertigen Ionen.* An den Lsgg. folgender Salze wurde die Veränderung der Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung untersucht: $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, K_2SO_4, $LiSO_4$, $K_2C_2O_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $CuSO_4$, $CaCrO_4$, MgC_2O_4. Für Salze aus einwertigen mit zweiwertigen Ionen gilt eine früher für Salze mit nur einwertigen Ionen mit gutem Erfolg angewendete Formel $(\lambda_\infty - \lambda)\lambda^p = c \cdot m^{1/2}$, wo λ die zur Konzentration m (g-Äquivalente pro l) gehörende Äquivalentleitfähigkeit, λ_∞ dieses Leitvermögen in unendlicher Verdünnung und c, p bestimmte Konstanten bedeuten. Diese Formel gibt zwischen

m = 0,0005—0,1 gute Übereinstimmung mit der Messung; in den stärksten Verdünnungen sind die beobachteten Werte etwas kleiner als die berechneten. Von den Werten λ_∞ werden folgende Ionenbeweglichkeiten abgeleitet:

$^1/_2$Ba	$^1/_2$Sr	$^1/_2$Ca	$^1/_2$Mg	$^1/_2$Pb	$^1/_2SO_4$	$^1/_2C_2O_4$
55,94	51,92	52,06	46,1	61,5	68,69	63,8

Der geringen inneren Reibung von $Pb(NO_3)_2$-Lagg. (nach J. WAGNER) entspricht die grofse Beweglichkeit des Pb-Ions.

Für Elektrolyte aus zwei zweiwertigen Ionen ist es dagegen nicht gelungen, die Beobachtungen über ein gröfseres Konzentrationsgebiet durch eine zutreffende Formel wiederzugeben. Der Anstieg der Leitfähigkeitskurve nach dem Punkte unendlicher Verdünnung ist hier zwei- bis fünfmal so steil wie sonst. Wohl aber gilt in grofser Verdünnung auch hier das empirische Quadratwurzelgesetz $\lambda_\infty - \lambda = P m^{1/2}$ (P = eine Konstante), wonach der Abfall des Äquivalentleitvermögens von seinem in W. geltenden gröfsten Grenzwert (oder die Abweichung des Dissociationsgrades von 1) der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional ist. Die nach dieser Formel berechneten Ionenbeweglichkeiten sind folgende (mit einem Unterschied von ca. 1% gegen die obigen Zahlen):

$^1/_2$Ba	$^1/_2$Sr	$^1/_2$Ca	$^1/_2$Mg	$^1/_2$Zn	$^1/_2$Cd	$^1/_2$Cu	$^1/_2$Pb	$^1/_2SO_4$	$^1/_2C_2O_4$	$^1/_2CrO_4$
55,10	51,54	51,46	45,94	46,57	47,35	47,16	61,10	68,14	(62,6)	(72)

Das Gesetz der unabhängigen Beweglichkeiten der Ionen findet sich nach dieser Reihe etwas weniger gut bestätigt als nach den auf Grund des ersten Gesetzes berechneten Zahlen. Die beobachteten Unregelmäfsigkeiten können aus der Mitwirkung des W. bei endlicher Verdünnung und der, wenn auch geringen Hydrolyse der Salze mit zwei zweiwertigen Ionen erklärt werden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 1215—22. 15/8. [28/4.*].) MITTASCH.

E. Warburg u. **E. Regener**, *Chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper.* Früher bereits (vgl. Ann. der Physik [4] **13**. 464; C. **1904**. I. 783) ist erwiesen worden, dafs die ozonbildende Wirkung der stillen Entladung nicht eine elektrolytische, sondern eine photo- u. kathodochemische Wirkung ist. Die Tatsache, dafs auch kurzwellige Strahlung ozonbildend wirkt, veranlafste eine Ausdehnung dieser Verss. auf andere chemische Vorgänge. Mittels eines im Original näher beschriebenen Differentialozonometers und einer Funkenstrecke zwischen Al-Elektroden konnte nachgewiesen werden, dafs kurzwellige Strahlen auch desozonisierend wirken. Die Kurve der *Ozonisierung* u. der Desozonisierung treffen sich bei ca. 2,2% Ozonisierung; der hierdurch gekennzeichnete stationäre Zustand ist abhängig von der Durchlässigkeit des benutzten Quarzglases für die ozonisierenden und die desozonisierenden Strahlen. Ferner werden auch *Ammoniak*, *Stickoxyd* (in N_2O u. O_2) und *Stickoxydul* (unter B. von NO_2) durch kurzwellige Strahlen zerlegt. Bei NH_3 wurden in 80 Minuten 10% zersetzt. Eine Glimmerplatte auf dem Bergkristallfenster hielt die Wirkung des ultravioletten Lichtes bis auf einen kleinen Rest ab. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 1228—31. 15/8. [19/5.*].) MITTASCH.

Cäcilia Böhm-Wendt, *Ionisation von Gasen und Dämpfen durch Poloniumstrahlen.* Analog den Verss. von RUTHERFORD und MAC CLUNG werden die Ionisationen durch *Polonium* (MARCKWALDsches *Radiotellur*) in verschiedenen Gasen bei vollkommener Absorption direkt bestimmt oder extrapoliert, bei kleineren oder hohen Spannungen. In einem kleinen Gefäfs, in dem die Strahlung nur unvollkommen absorbiert wird, ist der Sättigungsstrom von der Gasdichte abhängig. Im gröfseren Gefäfs, in dem die Absorption fast vollkommen ist, ergeben sich, in Über-

einstimmung mit der Annahme von RUTHERFORD und THOMSON, die Ionisationen als von der Gasart unabhängig und gleiche Werte für den Sättigungsstrom. Untersucht werden Luft, Leuchtgas, CO_2 und Luft + Bsl., Toluol, Chlf. und Ä. Ä. zeigt ein anomales Verhalten: bei demselben Gasgemisch Abnahme der Werte für die Stromintensität, bei hoher Spannung konstante, aber zu kleine Werte. Mit der Zeit steigt die Spannung, die nötig ist, um den Sättigungsstrom zu erzielen. Vielleicht wirken die anfangs gebildeten Ionen als Kondensationskerne und werden durch Zunahme an Masse unbeweglicher. (Physikalische Ztschr. 5. 509—11. 15/8. [14/6.] Wien. II. phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

E. F. Burton, *Ein aus Rohpetroleum gewonnenes radioaktives Gas.* Durch heifses, aus Petrolia-Ontario stammendes Petroleum (Schöpfstelle ca. 150 m unter der Oberfläche, in einer $CaCO_3$-Schicht) wird Luft hindurchgesaugt und die Luft nach dem Abkühlen, Trocknen etc. in der üblichen Weise untersucht (spes. Gewicht der mit Dämpfen beladenen Luft 1,05 gegen reine Luft). Das Leitvermögen der Luft nahm stets ca. 3 Stunden lang zu, erreichte dann ein 40% über dem Anfangswert liegendes Maximum und nahm dann in ca. 3,12 Tagen auf die Hälfte ab, annähernd einem Potentialgesetz folgend; der Verlauf war stets der gleiche, unabhängig von der Höhe des Anfangswertes. In der Exponentialfunktion $J_t = J_0 e^{-\lambda t}$ nimmt bei den Verss. des Vfs., im Gegensatz zu den Verss. von STRUTT mit durch heifses Hg gesaugter Luft und den Verss. von ADAMS mit Cambridger Leitungsw. u. anderen $1/\lambda$ fortwährend zu; wahrscheinlich befindet sich eine Spur einer radioaktiven Substanz im Gase, die beständiger als die Emanation ist. Die Mittelwerte von $1/\lambda$ sind bei den genannten Verss. etwa dieselben wie bei der Emanation reiner Ra-Präparate, so dafs die radioaktiven Gase mit der Ra-Emanation identisch zu sein scheinen. Die Aktivität, welche frische Luft beim Durchsaugen durch dasselbe Öl annimmt, nimmt allmählich ab. Doch war die Fähigkeit noch nach einem Monat nicht erschöpft (Leitfähigkeit der Luft 1,6 des Normalwertes). Vielleicht ist in Rohpetroleum eine Spur Ra selbst vorhanden, deren Zerfall noch nach so langer Zeit die Radioaktivität hervorbringt. — Die induzierte Radioaktivität nimmt streng geometrisch ab, in 35 Minuten auf die Hälfte, ähnlich wie Frau CURIE, RUTHERFORD und andere gefunden haben. (Physikalische Ztschr. 5. 511—16. 15/8. [28/5.] Toronto. Phys. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

J. J. Taudin Chabot, *Eine neue Radiation oder neue Emanation.* (Forts. von Physikalische Ztschr. 5. 103; C. **1904**. I. 705.) Vf. stellt Kontrollverss. an, ob die Wirkung auf die Platte durch den elektrischen Strom erzeugt war, doch mit negativem Erfolg. Nach 1000 Stunden Exposition war auch von der nicht stromführenden Se-Zelle eine schwache Wirkung auf die Platte zu bemerken, die wie die stärkere von der stromführenden ausgehende Wirkung durch schwarzes Papier erheblich geschwächt wird. Die selenfreie Rückseite der Platte zeigte nach 1000 Stunden noch keine Wirkung. Sollte man es hier mit einer reziproken Äufserung der Lichtempfindlichkeit des Se als Leiter zu tun haben, mit einer Emission, so wäre diese in Parallele zu stellen mit der Absorption des Se, die die elektrische Leitfähigkeit maximal beeinflufst, wenn $\lambda = 0{,}7\ \mu$ ist. (Physikalische Ztschr. 5. 517. 15/8. [24/5.] Rotterdam.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Ladenburg, *Spektrale Energieverteilung der „Quecksilberlampe aus Quarzglas".* Vf. mifst mit einer linearen Thermosäule nach RUBENS und einem Panzergalvanometer bis 250 $\mu\mu$. Unterhalb 400 $\mu\mu$ wird ein Quarzprisma und ein Quarz-Flufsspat-Achromat benutzt. Die Genauigkeit beträgt etwa 2%. Die Gesamtenergie und die Energie der einzelnen Spektrallinien nehmen dem Wattverbrauch propor-

tional zu, so daſs Stromschwankungen leicht herauskorrigiert werden konnten. Das Energie-Wellenlängen-Diagramm wird gezeichnet. Ein stetiges Anwachsen der Intensitäten in den Linien 253, 311, 363, 433 und 546 einerseits, 297, 404 und 576 andererseits scheint auf eine Gesetzmäſsigkeit hinzuweisen, doch liegt eine einfache Beziehung zu den von KAYSER und RUNGE aufgestellten Serien nicht vor. (Physikalische Ztschr. 5. 525—28. 15/8. [16/7.] Charlottenburg. Phys. Inst. d. techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Hallwachs, *Lichtelektrische Ermüdung und Photometrie.* Die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt ganz verschieden schnell ab, ob man die (hochpolierten Cu-)Platten im Freien oder in kleinen Gefäſsen aufbewahrt; in kleinem Raum ist die Abnahme am geringsten. CuO-Platten in einer kleinen Flasche halten sich so gut wie konstant und können zu Eichzwecken benutzt werden. Vf. verbessert die Konstanz der ultravioletten Lichtemission von Bogenlampen (mit Vollkohlen) und kommt zu überraschend günstigen Resultaten. — CuO ermüdet im Vergleich mit Cu minimal, Cu_2O verhält sich dem Cu ähnlich. Die Ermüdung kann nicht von Staub oder von der Verwandlung in ein minder empfindliches Oxyd herrühren. Höchst wahrscheinlich ist es eine in der Luft in kleinen Mengen vorkommende chemische Substanz; daher der Einfluſs der Gröſse des Aufbewahrungsgefäſses. Verss. führen dazu, das Ozon als die wirksamste Substanz anzunehmen. Die Wirkung des Ozons ist noch nicht klargestellt. Verss., die wirksame Substanz fortzuabsorbieren, führten nicht zum Ziel. Bei CuO und Pt lagert sich das O_2 nur auf; alle Einzelheiten der Ermüdungserscheinungen lassen sich durch die Annahme, daſs O_3 die wirksame Substanz ist, erklären. Das elektrische Feld und Einstrahlung von Licht sind ohne Einfluſs. Bei der Hg-Lampe treten infolge der O_3-B. durch das Licht rein sekundäre Wirkungen des Lichtes auf, sie ist daher für quantitative Verss. unbrauchbar; die Bogenlampenstrahlung ist überdies ultravioletter. — Die Ausführbarkeit quantitativ scharfer, langfristiger, lichtelektrischer Verss. liefert ein Mittel zum Studium langsamer Oberflächenänderung. (Physikalische Ztschr. 5. 489—99. 15/8. [30/7.] Dresden. Phys. Inst. d. techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

A. Hofmann, *Anorganische Chemie.* Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der anorganischen Chemie im 1. Quartal 1904. (Chem. Ztschr. 3. 501—3. 1/6. 529—31. 15/6.) WOY.

Leo Grunmach, *Bestimmung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichts von verflüssigtem Stickstoffoxydul.* Das eingeschlagene Verf. war die früher (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin 1901. 914) beschriebene Kapillarwellenmethode. Das N_2O wurde als rein von der Firma „ASH AND SONS“ bezogen. Als Kühlungsfl. diente PAe., der durch Eingieſsen von fl. Luft auf —93° bis —95° gehalten wurde. Da F. und Kp. des N_2O einander sehr nahe liegen, muſste zur Vermeidung von Verstopfung des Zuleitungsrohres Abkühlung und Zuströmung des Gases genau reguliert werden. Die fl. Verb. wurde behufs Ausführung der Verss. in ein DEWARsches Gefäſs filtriert. Der Kp_{744}, bestimmt mit Pentanthermometer, ist —89,4°, die D. bei dieser Temperatur = 1,2257 (aus der CAILLETET-MATHIASschen Gleichung extrapoliert 1,2277). Für den beobachteten Kp. ist die spezifische Kohäsion des flüssigen N_2O = 42,959 [qcm], die Oberflächenspannung α = 26,323 [dyn/cm]. Hieraus berechnet sich mit Hilfe der kritischen Temperatur (nach JANSSEN 36,4°, nach DEWAR 35,4°) für das Molekulargewicht des fl. N_2O der Mittelwert

43,52. N_2O besitzt also wie SO_2 und NH_3 im gasförmigen und im fl. Zustande gleiche Molekulargröfse. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 1198 bis 1202. 15/8. [28/7.*].) MITTASCH.

F. W. Küster und **R. Kremann**, *Hydrate der Salpetersäure.* Antwort an Herrn HUGO ERDMANN. (Kurzes Ref. nach Chem.-*Ztg.* **28**. 132—35; s. C. **1904**. I. 1241.) Nach den Unterss. von ERDMANN (Z. f. anorg. Ch. **32**. 431; C. **1902**. II. 1494) sollen Verbb. des Stickstoffpentoxyds mit W. existieren, die als chemische Verbb., nicht als „Hydrate" aufzufassen sind. ERDMANN stützt sich teils auf Gründe, die ältere Forscher dafür angegeben haben, teils auf eigene Verss. Von der *Orthosalpetersäure*, $N(OH)_5$, gibt ERDMANN an, sie sei unter —15° vollkommen beständig, und Säuren gröfserer Konzentration sollen sich bei dieser Temperatur auf diese Konzentration durch Verdunstung einstellen. Die Vff. stellten sich reine S. für ihre Verss. durch Dest. von KNO_3 und H_2SO_4 und wiederholtes Ausfrieren des Destillats her. Der F. ist dann konstant —41,3°. Die Verdunstungsverss. nahmen Vff. ebenfalls bei —15° $\pm$0,5 vor und bestimmten meist die Menge der verdampften S. und W. durch Wägung von Vorlagen und Titration einer 0,2-n. Boraxlsg., die in einem Kaliapp. enthalten war. Die Resultate geben sie in Tabellen wieder. Sie lehren, dafs eine S. von 63,63% keineswegs unverändert verdampft, sondern ein Destillat von 54% gibt, sich also kons. Erst eine S. von 66,1% gibt ein gleich starkes Destillat, und SS. von höherer Konzentration geben stärkere Destillate als die Anfangskonzentration, die sich im Rückstande 66% nähert. — Die *achtbasische Salpetersäure*, $(OH)_4 \cdot N \cdot O \cdot N \cdot (OH)_4$, soll zähflüssig sein, entsprechend ihrem hohen Molekulargewicht. Es ist aber sicher, dafs man aus Reibungskonstanten keinen Rückschlufs auf Molekulargewichte machen kann. Die Vff. bestimmten nun gleichfalls die Ausflufszeiten verschieden kons. SS. bei +15 und —15°, geben die Zahlen in einer Tabelle wieder unter Hinzufügung des berechneten Reibungskoeffizienten η. Sie finden im Gegensatz zu ERDMANN, dafs HNO_3 von 65% S. bei +15 und —15°, nicht aber 70%ige S. den gröfsten Reibungskoeffizienten hat. Diese Ergebnisse stimmen auch mit Verss. GRAHAMS überein, wenn man berücksichtigt, dafs dieser keine reine S. gehabt hat. Aus der graphischen Kombination von Zus. und log. des Verhältnisses von η bei —15 und +15° erkennt man, dafs in Gemischen von 25 und 50 Mol.-Prozenten beim Abkühlen von +15 auf —15° wohl Hydratb. eintritt. Die achtbasiche HNO_3 kristallisiert nicht, wie ERDMANN annimmt, bei —39° einheitlich. Die ersten Kristalle schmelzen aufserdem bei —19° u. haben die Zus. von ca. 54% nicht wie vorher 70%, sie sind also das Trihydrat $HNO_3 \cdot 3H_2O$. ERDMANNs Analysenresultate sind durch Rechenfehler so kompensiert, dafs scheinbar die Existenz der achtbasischen S. bestätigt schien; die Verss. der Vff. lehren aber, dafs sie nicht besteht. Dagegen hat ERDMANN die Existenz der dreibasischen Salpetersäure, resp. des Hydrats $HNO_3 \cdot H_2O$ richtig erkannt. Nicht besteht die vierbasische Salpetersäure. Um die Hydrate der HNO_3 einwandfrei festzustellen, haben die Vff. die vollständige Gefrierpunktskurve als für solche Fälle sehr geeignetes Mittel festgestellt. Die Messungen geschehen im BECKMANNschen App. mit Fe-Ni-Thermoelement und DEPREZ-D'ARSONVAL-Galvanometer, dessen Empfindlichkeit so reguliert wurde, dafs bei einem Skalenabstand von 2 m 1 Teilstrich Ausschlag 1° entsprach, so dafs 0,1° geschätzt werden konnte. Von den 65 Zahlen der Tabelle seien nur die folgenden genannt. Die Zahlen in ( ) bedeuten Mol.-% S., die anderen die Erstarrungstemperatur. (5,7) —13,0°, (10,5) —35,0°, (19,8) —22,9°, (29,8) —22,1°, (40,6) —42,0°, (42,6) —40,1°, (71,0) —64,1°, (100) —41,2°. Die graphische Darst. lehrt, dafs HNO_3 in zwei Hydraten existiert, entsprechend den Kurvenmaxima zu $HNO_3 \cdot 3H_2O$ mit 25 Mol.-% = 53,84 Gewichts-% HNO_3 u. zu $HNO_3 \cdot H_2O$ mit 50 Mol.-% = 77,77 Gewichts-% HNO_3. F.

von ersterem ist —18,5, von letzterem —38,0°. Letzteren hat ERDMANN überhaupt nicht gefunden. Die Minima entsprechen drei Kryohydraten, bei —43° Eis und $HNO_3 \cdot 3H_2O$, —42° $HNO_3 \cdot 3H_2O$ u. $HNO_3 \cdot H_2O$, —66° Monohydrat und HNO_3. An Hand der Kurven läßt sich weiter zeigen, wie wenig zuverlässig u. möglich ERDMANNs Angaben sind. Die thermometrischen Bestst. sind zum Teil durch direkte Gewichtsanalysen noch weiter bestätigt worden. Um zu sehen, wie andere Mittel sich zu solchen Unterss. eignen, haben die Vff. schließlich noch andere Methoden angewandt und in Leitfähigkeitsmessungen einen bequemen und sicheren Weg erkannt, um über die Natur von W.-HNO_3-Gemischen Aufklärung zu erhalten. Da ERDMANN der Ansicht ist, daß wenigstens bei tiefer Temperatur die einheitlichen Verbb. existieren, so müßte die Kurve der Leitfähigkeit bei diesen %-Gehalten Minima aufweisen. Das ist aber nicht der Fall; dagegen liegen tatsächlich Abweichungen um 25 u. 50 Mol.-% vor, ein Anzeichen, daß die Hydrate $HNO_3 \cdot 3H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$ bei —16° auch in Lsg. existieren. Ersteres ist beständiger als letzteres. Zum gleichen Resultate führten auch Verss. mit Dilatometern. Danach bildet sich $HNO_3 \cdot H_2O$ unter Wärmeentw. Das Minimum mit 25 Mol.-% verhält sich anscheinend umgekehrt. — Im Anschluß hieran besprechen die Vff. die Abflachung der Maxima in der Kurve der Erstarrungstemperaturen. Diese wird, wie schon andere Forscher gezeigt haben, dann eintreten, wenn der untersuchte Stoff dissociiert. Die Vff. weisen darauf hin, daß man über den Dissociationsgrad Aufschluß erhalten kann, wenn man die Gefrierpunktserniedrigungen vergleicht, welche der Zusatz einer Komponente einerseits u. der eines fremden Stoffes andererseits hervorbringt. Rechnerisch wird zunächst die Gefrierpunktserniedrigung für das einfache Gleichgewicht $A + B \rightleftharpoons C$, entsprechen dem Salpetersäure-Monohydrat $HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 \cdot H_2O$ abgeleitet.

Daraus kann dann k die Dissociationskonstante, resp. der Dissociationsgrad ermittelt werden. Beispielsweise teilen die Vff. eine Anzahl solcher Gefrierpunktserniedrigungen mit, die sie unter der Annahme des Zerfalls von 1, 2, 3, 5, 10, 20% und bei Zusatz von einer Komponente berechnet haben. Ferner wird berechnet, wie der Gefrierpunkt bei $(AB_3) \rightleftharpoons A + 3B$ und steigendem Zusatz der Komponenten sich ändert. Die entsprechenden Kurven werden mit zunehmender Dissociation unsymmetrisch und flach, und der F. der reinen Verb. bildet ein Minimum. Es besteht dann der merkwürdige Fall, daß der F. des reinen Stoffs durch Zusatz von A oder von B erhöht wird. Hier ermittelte **Münch** die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der HNO_3-Hydrate mit Pikrinsäure und Essigsäure, während an anderer Stelle über den Grad des Zerfalls dissociierender Stoffe in ihren Schmelzen schon Mitteilung gemacht ist. (Z. f. anorg. Ch. **41**. 1—42. 27/8. [6/6.] Clausthal. Lab. d. Bergakademie.) MEUSSER.

Sir James Dewar, *Verflüssigung des Heliums*. Vf. hat seine Verss. über die Absorption von Gasen durch Holzkohle bei sehr niedrigen Temperaturen (s. S. 637) fortgesetzt, mit der Modifikation, daß die Gasbehälter, enthaltend H_2 u. He neben Holzkohle, statt in fl. Luft in fl. H_2 (20° absolut) eingetaucht wurden. Beim Einsetzen des H_2-Behälters entsteht ein so hohes Vakuum, daß keine elektrische Entladung das damit verbundene Entladungsrohr durchdringen kann; beim Einsetzen des He-Rohres wird das Stadium der Phosphorescenz erreicht. Noch stärker ist die absorbierende Wirkung, wenn der H_2 im Kühlgefäß unter der Einw. eines Vakuums zum Sieden gebracht wird (Temperatur 15° absolut). Der Verflüssigungspunkt des He wird zwischen 5—6° absolut geschätzt. Mit der gewählten Versuchsanordnung kann man die Ggw. geringer Mengen Helium in *Regen-, Meer- u. Flußwasser* nachweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 421—22. [16/8.*].) MITTASCH.

G. Cartaud, *Struktur der Metalle.* Die freie Oberfläche gewisser erstarrter Metalle bietet ein zelliges Aussehen, das an die Struktur organisierter Körper erinnert. Vf. untersuchte in dieser Beziehung Pb, Sn, Zn, die wegen ihrer Weichheit nicht auf gewöhnliche Weise metallographisch behandelt werden können. Mit Pikrinsäure in Aceteslsg. tritt beim Pb deutlich das mikroskopische Zellmaschenwerk auf. Durch wiederholte abwechselnde Behandlung mit Pikrinsäure u. Polieren mit Chromoxyd und Ammoniakw. wird die Oberflächenschicht beseitigt, wobei das Netzwerk sich immer mehr verengert und endlich verschwindet. Mitten durch die Zellen sind einzelne Kristallisationskeime verstreut. Bei der raschen Erstarrung einer auf eine schräge Oberfläche ausgegossenen fl. Bleimasse kann man die Stufen der successiven strukturellen Entw. des erstarrten Metalls: Zellularstruktur und kristallinische Struktur, deutlich nebeneinander beobachten. Auch der ausgebildete kristallinische Zustand weist noch Überreste der früheren „embryonalen" Entw. auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 428—30. [16/8.*].) MITTASCH.

Max Gröger, *Über die Chromate von Zink und Kadmium.* Vf. untersuchte, angeregt durch das verschiedene Verhalten der Chromate des K, Na und NH_4 bei Fällung von Cu-Salzlagg., die Einw. dieser Fällungsmittel auf Zn- u. Cd-Salze, wobei er im allgemeinen mit äquivalentnormalen Lagg. und bei Zimmertemperatur arbeitete. Die Resultate sind die folgenden: 1. *Natriumchromat* fällt Na-freie basische Chromate, z. B. $4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O$ (hornartige Masse), *Kalium-* u. *Ammoniumchromat* hingegen geben Kalium-, bezw. Ammoniumdoppelchromate. — 2. Die Zus. der Ndd. ist im allgemeinen verschieden, je nachdem ein Überschuſs des Schwermetallsalzes oder des Alkalichromats angewendet wird. Eine Ausnahme machen die Kadiumdoppelchromate. — 3. Beständiger sind zumeist die mit einem Überschuſs des Schwermetalles erhaltenen Verbb. Von diesen zeigen die Salze: $4CuO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$; $4ZnO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ (gelber, körniger Nd., der beim Glühen braunvioletten Zinkchromit gibt); $4CdO \cdot K_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ (körnig-kristallinischer, kanariengelber Nd.); $4CdO \cdot (NH_4)_2O \cdot 4CrO_3 \cdot 3H_2O$ (dunkelgelbe, schiefwinklige, kurze Prismen) analoge Zus., man kann sie als basische Salze der Monochromsäure, H_2CrO_4, oder auch der Dichromsäure, $H_2Cr_2O_7$, auffassen:

$$R—CrO_4—M—CrO_4—OH + H_2O \text{ oder: } R—Cr_2O_7—M—O—M—OH + H_2O.$$

(M bedeute das zweiwertige Schwermetall, R das einwertige Alkalimetall.) — 4. Die mit Chromatüberschuſs erhaltenen Fällungen zeigen meist eine von der Konzentration der verwendeten Lagg. abhängige Zus. und sind leichter veränderlich. Nur bei Zn ist der mit einem Überschuſs von $(NH_4)_2CrO_4$ gefällte Nd. beständiger, als der mit $ZnCl_2$-Überschuſs erhaltene, und es konnte für ihn folgende Formel aufgestellt werden: $2ZnO \cdot (NH_4)_2O \cdot 2CrO_3 \cdot H_2O$ oder $HO—Zn—CrO_4—NH_4$ (dunkelgelbe Kügelchen, welche sich beim Erhitzen plötzlich unter Gasentw. zersetzen:

$$2ZnO \cdot (NH_4)_2O \cdot 2CrO_3 \cdot H_2O = (2ZnO + Cr_2O_3) + N_2 + 5H_2O.$$

5. Alle diese Chromate werden durch W. zersetzt. Das Endprod. der Einw. des Wassers ist bei den Chromaten des Cu $CuCrO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$, bei denen des Zn $ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ (dunkelgelbes, lockeres Pulver), bei Kadmiumchromat wurde es noch nicht erreicht wegen der langen Zeit, welche die vollständige Zers. beansprucht. — Zum Schluſs gibt Vf. die zu den Beleganalysen angewendeten Bestimmungsarten an. (Monatshefte f. Chemie **25**. 520—36. 29/7. [21/4.] Wien. Lab. d. k. k. Staatsgewerbeschule I.) BLOCH.

W. Oechsner de Coninck, *Kobaltchlorür.* Eine Lag. von Kobaltchlorür in Glykol verändert bei andauernder Bestrahlung durch das Sonnenlicht ihre Farbe

von purpurviolett in blauviolett, woraus auf die Existenz allotroper Modifikationen geschlossen wird. (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 832. [24/6.] Montpellier.) MITTASCH.

W. Oechsner de Coninck, *Synthese von Sulfaten.* Vf. hat in der von SPRING angegebenen Weise (s. S. 4) durch Zusammenreiben der entsprechenden Oxyde und Natriumdisulfat *Uran-*, *Nickel-* und *Kobaltsulfat* erhalten. (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 833. [24/6.] Montpellier.) MITTASCH.

F. Paschen, *Eine von den Kathodenstrahlen des Radiums in Metallen erzeugte Sekundärstrahlung.* Vf. weist mit verschiedenen Anordnungen eine mit der Geschwindigkeit der Ra-Strahlung zunehmende in Metallen erzeugte Sekundärstrahlung nach. Die beweiskräftigste Anordnung ist folgende. Unter der AgBr-Schicht einer Trockenplatte, sie berührend, liegen Pt-Bleche, 15 cm über der Platte befinden sich $RaBr_2$-Kristalle. Die Schicht des Negativs über den Metallen erhält kräftige Schwärzungen in Form der Bleche. Die Schwärzung wird noch stärker, wenn man das Ra-Präparat in eine 4 mm dicke Pb-Hülle bringt. Es wird nachgewiesen, daſs nicht die Reflexion der Kathodenstrahlen die Wirkung hervorbringt. Zieht man die Strahlung zu einem magnetischen Spektrum auseinander, so verstärkt ein hinter der Filmschicht liegendes Pt-Blech die photographische Wirkung der Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Liegt das Blech auf dem Film, so bildet sich am Ort der langsamsten β-Strahlen weniger Schwärzung aus als auf unbedeckten Teilen der Platte, an Orten von schnelleren Strahlen entsteht eine stärkere Schwärzung. Mit wachsender Blechstärke rückt der Bereich stärkerer Absorption nach Orten gröſserer Geschwindigkeit. Die Bleche müssen die Platte direkt berühren. Alsdann ist die photographische Verstärkung durch ca. 10 μ dicke vor der Schicht oder dickere hinter der Schicht liegende Pt-Bleche ein wichtiges Hilfsmittel zur Unters. der Kathodenstrahlen des Ra (cf. S. 178), da die Expositionszeit dadurch vermindert wird. Die sekundäre Strahlung ist als der Röntgeneffekt der β-Strahlen (Kathodenstrahlen) aufzufassen. Daſs die γ-Strahlen stärker wirken, steht mit der Annahme des Vfs., daſs sie auſserordentlich schnelle Kathoden-, keine Röntgenstrahlen sind, in guter Übereinstimmung, da Röntgenstrahlen die Wirkung nicht zeigen. (Physikalische Ztschr. **5**. 502—4. 15/8. [30/7.].) W. A. ROTH-Berlin.

Hermann Grossmann u. **Hans Krämer**, *Komplexverbindungen der Molybdän- und Wolframsäure mit organischen Säuren.* Von den Salzen $Na_2[K_2]MoO_3C_2O_4 + 3H_2O$ werden die Leitfähigkeiten mitgeteilt in den Verdünnungen 32—1024 bei 15 u. 25° und die berechneten Temperaturkoeffizienten. Die Salze erleiden wahrscheinlich in Verdünnungen Hydrolyse. Der gleiche Zerfall zeigt sich an dem *Ammoniummolybdänoxalat* und dem *Na-NH_4-Molybdänoxalat.* — *Natriumwolframoxalat*, $Na_2WO_3C_2O_4$, wird weniger hydrolysiert. — *Kaliummolybdänoxalat*, $K_2C_2O_4 \cdot 2MoO_3$. — Weiter bestimmten die Vff. die spez. Leitfähigkeit der Verbb. mit Weinsäure und Traubensäure, also der Salze $Na_2WO_3C_4H_4O_6$, $Na_2MoO_3C_4H_4O_6$. Mit Weinsäure haben beide Salze bis zur Konzentration von $^1/_{256}$ Grammäquivalent im Liter fast gleiches Leitvermögen, dann hydrolysiert das Molybdänion stärker. Dasselbe Verhalten zeigen die beständigen Malate $Na_2MoO_3C_4H_4O_5$ u. $Na_2WO_3C_4H_4O_5$. — Aus den Messungen mit Citronensäurekomplexen sieht man, daſs sich analoge Komplexe wie bei zweibasischen SS. gebildet haben: $Na_2MoO_3 \cdot C_6H_8O_7$, $Na_2WO_3 \cdot C_6H_8O_7$. Die Ansicht von GERNEZ, daſs sich bei Wein- und Äpfelsäure weitere Komplexe bildeten, die mehr als 1 Mol. Salz auf 1 Mol. S. enthalten, ist nicht zutreffend in den untersuchten Konzentrationen, erscheint jedoch sicher in kons. Lsgg. — Die Vff. haben die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions aus ihren Messungen berechnet und ge-

funden, daſs die Beweglichkeit der Säureionen durch Eintritt von MoO_3 und WoO_3 vermindert wird, von jenem stärker als von diesem. Weiter untersuchten die Vff. noch einige Gemische, die auf 1 Mol. neutralen Wolframats 2 Mol. organischer S. enthielten; diese Salze sind wahrscheinlich bei mäſsiger Verdünnung schon zers. Zum Schluſs besprechen die Vff. die wahrscheinliche Konstitution der komplexen Salze u. schreiben z. B. $NaO \cdot MoO_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot COONa$ für das äpfelsaure und $NaO \cdot MoO_3 \cdot COO \cdot CHOH \cdot CH \cdot OH \cdot COONa$ für das weinsaure Salz. (Z. f. anorg. Ch. **41**. 43—60. 27/8. [13/6.] Münster i. W. Phys. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

C. Hoitsema, *Dichte von Goldkupfer- und Goldsilberlegierungen.* Die Bestimmungen geschahen mit gegossenen Legierungen; die gefundenen D.D. sind auf den leeren Raum und 4° reduziert worden. Im Original sind auch die berechneten Werte des spez. Volumens angegeben neben den wenig abweichenden gefundenen.

Goldkupfer.

Goldgehalt in %	D^{15}.	Spez. Vol.	Goldgehalt in %	D^{15}.	Spez. Vol.
(1000)	(19,26)	0,05192	583	12,69	0,07880
917	17,35	0,05764	250	10,035	0,09965
833	15,86	0,06305	0	(8,7)	0,11494
750	14,74	0,06784			

Es hat sich gezeigt, daſs beim Legieren von Gold u. Kupfer Volumenzunahme stattfindet. Die gezeichnete Kurve weist keine Knicke auf.

Goldsilber.

Goldgehalt in %	D^{15}.	Spez. Vol.	Goldgehalt in %	D^{15}.	Spez. Vol.
917	18,08	0,05531	500	13,60	0,07353
916	18,041	0,05543	477	13,432	0,07445
879	17,540	0,05701	417	13,00	0,07692
843	16,96	0,05896	333	12,38	0,08070
784	16,354	0,06115	313	12,257	0,08158
750	16,03	0,06238	250	11,78	0,08489
667	15,07	0,06636	186	11,760	0,08504
646	14,87	0,06725	167	11,28	0,08861
583	14,24	0,07023			

Einige Werte, die von MATTHIESSEN herrühren, fügen sich gut in die Kurve ein. Die Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Volumen sind gering. Die Kurve verläuft sehr regelmäſsig. (Z. f. anorg. Ch. **41**. 63—67. 27/8. [14/6.] Utrecht.) MEUSSER.

Leo Liebermann, *Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch kolloidale Platinlösungen.* Kolloidale Pt-Lsgg. enthalten aktiven O_2, der durch Erhitzen der Lsgg. oder durch Einleiten von H_2 oder N_2-Gas wenigstens teilweise entfernt oder unwirksam gemacht werden kann; H_2 wirkt intensiver wie N_2 und verändert die Farbe der Pt-Lsg. Durch Erhitzen in ihrer Aktivität gegen H_2O_2 geschädigte Pt-Lsgg. gewinnen ihre Aktivität in Berührung mit Luft oder O_2 rascher zurück als in Berührung mit indifferenten Gasen (H_2 u. N_2) oder bei Luft-, bezw. O_2-Abschluſs. Hiernach haben die kolloidalen Pt-Lsgg. die Fähigkeit molekularen O_2 zu aktivieren; ja, es ist Grund, anzunehmen, daſs der molekulare O_2 an erster Stelle, das kolloidale Pt oxydiert u. somit die H_2O_2-Katalyse einleitet (s. folgendes Ref.). (PFLÜGERS Arch. **104**. 119—54. 15/8. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

Leo Liebermann u. **Wilhelm v. Generzich**, *Katalytische Wirkung des kolloidalen Platins auf Wasserstoffsuperoxyd* (s. vorsteh. Ref.). Die katalytische Wirkung einer kolloidalen Pt-Lsg. auf H_2O_2 wird — bis zu einer gewissen Grenze — beträchtlich gesteigert, wenn ein Strom von H_2 hindurchgeleitet wird. Je rascher das Durchströmen bei gleicher Gasmenge erfolgt, um so stärker ist nachher die katalytische Wirkung. Wird aber die H_2-Menge zu groſs, so tritt umgekehrt eine beträchtliche Schädigung der katalytischen Wirkung ein. Die durch Einleiten von H_2 gesteigerte katalytische Wirkung geht wieder in dem Maſse zurück, als die Lsgg. nach dem Einleiten des Gases kürzere oder längere Zeit ruhig stehen. Auch Einleiten von N_2 steigert die katalytische Wirkung ebenfalls sehr beträchtlich. Im letzteren Falle ist die gesteigerte Aktivität wahrscheinlich auf eine durch das Gaseinleiten bewirkte Zertrümmerung gröſserer Pt-Komplexe und dadurch bedingte gröſsere Aufnahmefähigkeit für O_2 zurückzuführen. Vorbedingung ist die Anwesenheit einer hinreichenden Menge von O_2, welcher entweder von der Luft geliefert wird oder im H_2O_2 gelöst enthalten ist. Schleſst man während des Einleitens von N_2 die Luft aus, und hat man gleichzeitig aus der H_2O_2-Lsg. den gelösten O_2 entfernt, so erfolgt eine Verstärkung der katalytischen Wirkung nicht. Hieraus ergibt sich gleichzeitig, daſs H_2O_2 das kolloidale Pt nicht zu oxydieren vermag. Auf unveränderte, vielleicht mit O_2 schon gesättigte Pt-Lsgg. wirken weitere Mengen von O_2 durchaus nicht immer günstig, ja unter Umständen kann die Aktivität der Lösung zurückgehen. Hiernach ist verständlich, weshalb ein O_2- oder Luftstrom die Aktivität nicht erhöht, obwohl doch diese Gase aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe mechanische Zerkleinerung der Pt-Aggregate bewirken werden. Ozonisierte Luft schädigt kolloidale Pt-Lsgg. beträchtlich (s. folgendes Ref.). (PFLÜGERs Arch. **104**. 155—75. 15/8. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

Leo Liebermann, *Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch die Fermente des Malzauszuges* (vgl. die vorstehenden Reff.). In frisch bereiteten Malzauszügen von energischer Wirkung auf H_2O_2 ist kein aktiver O_2 vorhanden. Die Fermente der Malzauszüge besitzen nicht die Fähigkeit, eingeleiteten O_2 zu aktivieren oder in 24 Stdn. bei Zimmertemperatur O_2 zu absorbieren. Die katalytische Kraft der Malzauszüge wird schon bei mäſsigem Erwärmen (30°) bedeutend geschädigt. Eine Erholung findet bei Einleiten von O_2 nicht statt. Einleiten von N_2 u. O_2 ist ohne Wirkung auf die katalytische Kraft der Malzauszüge. Mit ozonisierter Luft behandelter Malzauszug büſst seine katalytische Kraft vollkommen ein, enthält aber nunmehr aktiven O_2. Auch H_2O_2 selbst schädigt als oxydierender Körper die katalytische Wirkung, daher nimmt die Rk.-Geschwindigkeit zwischen Malzauszug und H_2O_2 dauernd ab, und zwar bei Zimmertemperatur viel bedeutender als bei 0°. Höhere Temperaturen wirken an und für sich schon schädigend, doch bei Ggw. von Luft noch in stärkerem Maſse. Was den Verlauf der Rk. zwischen den Malzfermenten und dem H_2O_2 betrifft, so nimmt Vf. an, daſs das H_2O_2 die Fermente in labile Fermentoxyde oder Superoxyde verwandelt, welche dann sekundär mit H_2O_2 unter Reduktion molekularen O_2 und W. geben. — In diesen, sowie den vorstehend und nachfolgend referierten Vers. wurde die Zers. des H_2O_2 mit Hilfe einer Apparates (s. d. Original) bestimmt, der das Volumen des freigemachten O_2 zu messen erlaubt (s. folgendes Ref.). (PFLÜGERs Arch. **104**. 176—200. 15/8. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

Leo Liebermann, *Wasserstoffsuperoxydkatalyse einiger Pflanzenextrakte* (s. die vorstehenden Reff.). Kartoffelauszüge, welche nach OSKAR LÖW reich an Katalase sind, enthalten keinen aktiven O_2. Ihre katalytische Wirkung wird bei längerem Stehen als auch beim Erwärmen auf 36° erheblich geschädigt; findet während des

Erwärmens Zutritt von Luft statt, so ist die Abnahme der katalytischen Wirkung noch beträchtlicher (s. folgendes Ref.). (PFLÜGERs Arch. **104**. 201—2. 15/8. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

Leo Liebermann, *Wasserstoffsuperoxydkatalyse mit Extrakten tierischen Ursprungs* (s. die vorst. Reff.). Blutfreie Extrakte von Knorpel, Hirnsubstanz, Glaskörper und Linse des Auges und vom Fettgewebe enthalten H_2O_2 katalysierende Substanzen, Glaskörper und Linse anscheinend nur sehr wenig wirksame; dagegen reagieren Auszüge aus Gekrösefett vom Schweine und Rinde sehr energisch auf H_2O_2. Sie enthalten keinen aktiven O_2 und geben, abweichend von Malzauszügen, keine Guajakrk. Die wirksame Substanz des Fettgewebes ist gegen Temperaturerhöhung bedeutend weniger empfindlich als die Enzyme pflanzlichen Ursprungs. Die Abtötungstemperatur liegt zwischen 60 und 70°. (PFLÜGERs Arch. **104**. 203—6. 15/8. Budapest. Hygien. Inst d. Univ.) KRÜGER.

Leo Liebermann, *Über die Guajakreaktion und über das Terpentinöl.* Bezüglich des Mechanismus der Guajakrk. gelangt Vf. zu folgender Auffassung: Die Guajaklsg. enthält aktiven O_2, welchen sie aus dem O_2 der Luft vielleicht in derselben Weise bereitet, wie es C. ENGLER für mehrere organische Stoffe festgestellt hat. Dieser aktive O_2 kann durch Einleiten indifferenter Gase nicht ausgetrieben werden; er wirkt nicht direkt oxydierend auf die Guajakonsäure unter Bläuung, sondern erst bei Ggw. von Fermenten. — Das Terpentinöl verdankt nach Unterss. früherer Autoren seine oxydierenden Eigenschaften wenigstens zum Teil einem in W. l. Körper, der sowohl bei Einw. von Ozon als auch von gewöhnlicher Luft aus gewissen Bestandteilen des Terpentinöls entsteht. Die Sauerstoffverb. gibt ihren O_2 leicht an oxydable Körper ab, entweder direkt oder indirekt unter Mitwirkung eines Enzyms, wie bei der Wirkung auf Guajaktinktur zu beobachten ist. Auf die Bestandteile des Terpentinöls selbst scheint es nur langsam zu wirken (s. folgendes Ref.). (PFLÜGERs Arch. **104**. 207—26. 15/8. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

Leo Liebermann, *Guajakreaktion des Blutes* (s. vorst. Ref.). Die Guajakrk. des Blutes bei Anwendung von aktivem Terpentinöl beruht auf der Bildung von Methämoglobin oder eines diesem sehr ähnlichen Körpers. Das Methämoglobin oxydiert die Guajakonsäure nicht direkt, sondern wirkt nur als O_2-Überträger (s. folgendes Ref.). (PFLÜGERs Arch. **104**. 227—32. 15/8. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

Leo Liebermann, *Guajakreaktion des kolloidalen Platins* (s. vorst. Ref.). Die Bläuung von Guajaktinktur durch kolloidales Pt kommt auf zweierlei Wege zu Stande: einmal oxydiert das aktive Pt die Guajakonsäure direkt, das andere Mal vermittelt das Pt den Übergang des aktiven O_2 von dem Guajakharz zur Guajakonsäuregruppe. (PFLÜGERs Arch. **104**. 233—34. 15/8. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

O. Boudouard, *Legierungen von Zink und Magnesium.* Aus der Unters. der F.-Kurven wie der übrigen Eigenschaften dieser Legierungen folgt die Existenz folgender definierter Verbb.: 1. Zn_2Mg. Wird eine Legierung mit 20% Mg mit 0,003-n. HCl mehrere Tage in der Kälte gehalten, so zerfällt das Metall und gibt ein Pulver obiger Zus. — 2. $ZnMg_4$. Man behandelt eine Legierung mit 30% Mg mit einer Lsg. von 0,005 NH_4Cl mehrere Stunden in der Hitze; es resultiert ein Metallpulver von der genannten Zus.; Behandlung in der Kälte führt langsamer zum Ziel. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 424—26. [16/8.*].) MITTASCH.

Organische Chemie.

Icilio Guareschi, *Umwandlung der Amide in die entsprechenden primären Alkohole.* Veranlafst durch die Mitteilung von L. BOUVEAULT u. G. BLANC über die Darst. primärer Alkohole mittels der entsprechenden Amide (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 148; C. **1904**. I. 577) verweist Vf. auf eigene frühere Unterss. (vgl. Gaz. chim. ital. **1874**. 465; Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**. 1462), sowie auf solche von HUTCHINSON (Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 933; **24**. 174) und MARX (LIEBIGs Ann. **263**. 249), aus denen hervorgeht, dafs bereits früher die Umwandlung von Amiden in Alkoholen durchgeführt, bezw. versucht wurde. (Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino **39**. 14/2.* Turin. Univ. 5 SS.; Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

P. Lemoult, *Kristallisierte Verbindung von Bleiacetat und Bleithiosulfat.* Ein Nd. von Pb-Thiosulfat löst sich in Natriumacetat + Essigsäure auf, worauf nach kürzerer oder längerer Zeit sich das genannte Salz $2S_2O_3Pb(CH_3 \cdot CO_2)_2Pb$ in feinen, weifsen Nadeln von 3—4 mm Länge abscheidet. Die näheren Bedingungen waren: 55 ccm Thiosulfatlsg. + 5 ccm Pb-Acetat (50 g pro l) + 5 ccm Eg. Ist die Thiosulfatlsg. $^1/_{2000}$—$^1/_{500}$ molar, so entsteht der Nd. erst nach einem halben Tage; bei Verdünnungen zwischen $^1/_{800}$ u. $^1/_{100}$ dagegen unter Umständen schon nach wenigen Augenblicken, während bei höherer Konzentration die Erscheinungen der Auflsg. in Essigsäure und der Ausfällung des Doppelsalzes einander überlagern.

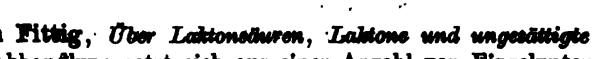
Am besten stellt man das Salz in folgender Weise her: Zu Thiosulfatlsg., 1 Mol. in 150 l, werden bei 80° die beiden anderen, auch auf 80° erhitzten Lsgg. gebracht; die Kristallisation geht dann langsam vor sich. Das Prod., mit W. und dann mit A. gewaschen und über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet, ist noch bei 130° beständig. Die Formel des Salzes wurde durch Analysen sichergestellt. Das Doppelsalz ist swl. in k. W., noch weniger in essigsäurehaltigem W., etwas mehr in der Siedehitze. — Eine analoge Verb. bildet auch Ba, wie aus der Verhinderung der Zers. von Thiosulfat durch Essigsäure bei gleichzeitiger Ggw. von Ba-Acetat hervorgeht; eine Abscheidung in Kristallen konnte hier aber nicht erreicht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 422—24. [16/8.*].) MITTASCH.

Fr. Fichter u. Alfred Pfister, *Leitfähigkeitsmessungen an ungesättigten Säuren.* Die von den Vff. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 938; C. **1902**. I. 857) als Dissociationskonstante der *Vinylessigsäure* mitgeteilte Zahl ist durch ein Versehen falsch wiedergegeben worden. Erneut vorgenommene Messungen führten zu der Dissociationskonstante: $K_{\text{Mittel}} \cdot 0{,}00383$. Diese Konstante ist fast doppelt so grofs als diejenige der festen *Crotonsäure*, von OSTWALD zu 0,00204 bestimmt. Es liegt also hier die auffallende Tatsache vor, dafs in einem Paar strukturisomerer, ungesättigter Säuren die β,γ-ungesättigte einen höheren Dissociationsgrad besitzt als die α,β-ungesättigte, während man von vornherein das umgekehrte Verhalten erwarten sollte. Von diesem Gesichtspunkte aus haben die Vff. an anderen ungesättigten, strukturisomeren Säuren eine Reihe von Messungen ausgeführt, die ausnahmslos zeigen, dafs der Dissociationskoeffizient der β,γ-SS. immer wesentlich höher liegt als derjenige der α,β-ungesättigten. Das allgemeine Gesetz, das hier fraglos zu Grunde liegt, hat nichts zu tun mit der Ringnatur der Säuren, sondern gilt gleicherweise für fette und cyklische, und handelt nur von der relativen Stellung der doppelten Bindung zum Carboxyl. Tritt die doppelte Bindung in die γ,δ- oder δ,ε-Stellung zum Carboxyl, so scheint nach dem zur Zeit darüber vorliegenden Material eine regelmäfsige Abnahme des Dissociationskoeffizienten statt-

zufinden. — Untersucht wurden die drei isomeren normalen Pentensäuren, die drei α-Methylpentensäuren u. die vier normalen Hexensäuren, sowie ihre Na-Salze. Die folgende Zusammenstellung, welche zum Vergleich auch die entsprechenden gesättigten SS. enthält, zeigt deutlich die beobachteten Regelmäßigkeiten:

Buttersäure	N-Valeriansäure		N-Capronsäure
0,00154	0,00161		0,00146
Crotonsäure	α,β-Pentensäure	α-Methyl-α,β-pentensäure	α,β-Hexensäure
0,00204	0,00148	0,00097	0,00189
Vinylessigsäure	β,γ-Pentensäure	α-Methyl-β,γ-pentensäure	β,γ-Hexensäure
0,00383	0,00835	0,00299	0,00264
	γ,δ-Pentensäure	α-Methyl-γ,δ-pentensäure	γ,δ-Hexensäure
	0,00209	0,00216	0,00174
			δ,ε-Hexensäure
			0,00191.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen folgt daher, daß die α,β-ungesättigten SS. **schwächer** sind, als sie nach den Erfahrungen über den negativen Charakter der Doppelbindung u. über den Einfluß der α-Substituenten auf die Affinitätskonstanten der SS. sein sollten. Eine Erklärung für diese abnorme Tatsache versuchen die Vff. unter Zuhilfenahme der THIELEschen Theorie der Doppelbindung, nach welcher die α,β-ungesättigten SS. ein konjugiertes System von Doppelbindungen enthalten und daher vergleichsweise gesättigtere Gebilde darstellen als die β,γ- oder γ,δ-ungesättigten etc. SS. gemäß folgender Formulierung:



(LIEBIGS Ann. **334**. 201—10. 10/4. [21/5.] Basel. Chem. Univ.-Lab.) HÖNIGSBERGER.

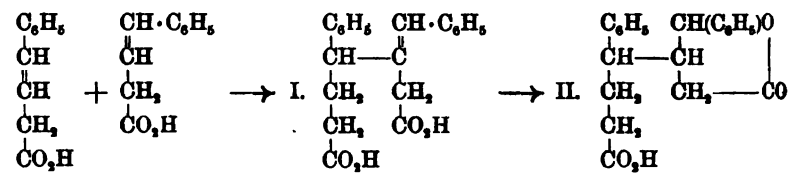
Rudolph Fittig, *Über Laktonsäuren, Laktone und ungesättigte Säuren.* Die vorliegende Abhandlung setzt sich aus einer Anzahl von Einzelunterss. zusammen, welche Vf. im Laufe der letzten zehn Jahre zur Ergänzung u. Erweiterung früher publizierter Arbeiten ausgeführt hat. Der erste Abschnitt betrifft das in der Abhandlung über die Umlagerung von ungesättigten α-Oxysäuren zu γ- u. α-Ketonsäuren (LIEBIGS Ann. **299**. 1; C. **98**. I. 451) als intermediäres Umwandlungsprod. der α-Oxypentensäure beschriebene *Oxyvalerolakton*, dessen Konstitution — ob α- oder β-Oxyverb. — s. Z. nicht genau bestimmt werden konnte. Vf. hat diese Frage nunmehr durch synthetische Darst. des α-Oxyvalerolaktons zu entscheiden versucht. Zu diesem Zwecke wurde das Aldol durch Anlagerung von Blausäure in das Nitril $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)CN$ verwandelt, und dieses ließ sich durch Behandlung mit äther. HCl leicht nach einem früher beschriebenen Verf. (LIEBIGS Ann. **299**. 37) in *α-Oxyvalerolakton* überführen. Die von anderen Autoren schon wiederholt vergebens versuchte Darst. des Nitrils gelang in befriedigender Weise unter Beobachtung einer Reihe von Vorsichtsmaßregeln. Das gewonnene Lakton erwies sich nach eingehendem Vergleich als verschieden von dem oben erwähnten, durch Umwandlung der α-Oxypentensäure erhaltenen. Es ging zwar, ebenso wie dieses, durch K. mit HCl in Lävulinsäure über, jedoch zeigte es sich, daß bei der neuen Verb. der Übergang in die γ-Ketonsäure keine direkte, sondern erst die zweite Phase einer Rk. ist, der als erste Phase die Umwandlung des Oxylaktons in ein **isomeres** Lakton vorausgeht. Bei Anwendung verdünnterer HCl blieb sogar die zweite Phase fast ganz aus. Diese beiden Oxylaktone, die sich äußerlich sehr ähnlich sind, unterscheiden sich scharf voneinander in den aus ihnen gebildeten dioxyvalerians**a**uren Salzen, mit deren Hilfe die Erkennung und Trennung der beiden isomeren Verbb.

möglich ist. Bezüglich der B. des isomeren Laktons ist Vf. der Ansicht, daſs dabei eine Wanderung des Hydroxyls aus der α- in die β-Stellung stattfindet; ein Beweis ist jedoch bisher noch nicht gelungen; deshalb bezeichnet Vf. das neue Lakton einstweilen als *Isooxyvalerolakton*. Beide Laktone destillieren unzersetzt. Das aus der α-Oxypentensäure erhaltene Oxyvalerolakton lieferte bei der erneut vorgenommenen Behandlung mit HCl keine Spur von Isooxyvalerolakton, ist daher zweifellos eine von dem Oxyvalerolakton aus Aldol verschiedene Verb. Es existieren demnach drei isomere Oxyvalerolaktone, von denen nur das aus Aldolcyanhydrin gebildete mit Sicherheit als α-Oxyverb. angesehen werden darf. Daſs die beiden anderen stereoisomeren β-Oxylaktone sind, ist durch die Verss. des Vfs. wahrscheinlich gemacht, jedoch nicht bewiesen.

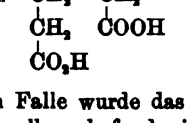
Eine gelegentliche Beobachtung, daſs die *Diäthylglykolsäure*, *α-Äthyl-α-oxybuttersäure*, im Gegensatze zu anderen α-Oxysäuren, mit Wasserdämpfen flüchtig ist, veranlaſste den Vf., das Verhalten der S. bei der Dest. zu prüfen. Dabei ergab sich, daſs Wasser abgespalten und ein fl. Destillat erhalten wird, welches neben unveränderter Ausgangsverb. zwei ungesättigte, mittels ihrer Ca-Salze leicht trennbare SS. $C_6H_{10}O_2$ enthält. Die eine dieser SS., welche in geringerer Menge gebildet wird, erwies sich als die bekannte feste *Äthylcrotonsäure*, die andere war ein flüssiges Isomeres derselben. Diese letztere S. ist bereits von Erlenmeyer einmal erwähnt worden (Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**. 1354) u. auch von Schülern desselben Autors in Dissertationen behandelt worden, ohne daſs davon etwas in die Journalliteratur übergegangen wäre. Unter Wahrung der Priorität Erlenmeyers teilt Vf. nun die Ergebnisse seiner Unters. über diese, ihn aus verschiedenen Gründen interessierende S. mit, die er als *Äthylisocrotonsäure* bezeichnet. Sie steht zu der festen Äthylcrotonsäure augenscheinlich in der gleichen Beziehung, wie die Angelikasäure zur Tiglinsäure; denn ihre Ca-Salze zeigen die gleichen Verschiedenheiten in den Lösungsverhältnissen, und die Siedepunktsdifferenzen sind bei beiden Säurepaaren ähnlich. Ein Unterschied zeigt sich dagegen bei der Einw. von Br im zerstreuten Tageslichte. Während hierbei Angelika- und Tiglinsäure ein und dieselbe Verb., nämlich das Dibromid der Tiglinsäure liefern, geben Äthylcroton- und Äthylisocrotonsäure verschiedene Dibromide. Bei der Oxydation geben beide isomere SS. einheitliche, aber voneinander verschiedene Dioxysäuren, $C_6H_{12}O_4$; die der festen Äthylcrotonsäure entsprechende, bei 96° schm. Dioxysäure nennt Vf. jetzt *Hexerinsäure*, während er die früher auf gleichem Wege im Verein mit Ruer (Liebigs Ann. **268**. 22) erhaltene Verb. als *Isohexerinsäure* bezeichnete zum Unterschied von der S., welche Vf. (Liebigs Ann. **200**. 38) aus dem Dibromid der festen Äthylcrotonsäure erhalten u. seiner Zeit mit Hexerinsäure bezeichnet hatte. Der Name *Isohexerinsäure* wurde jetzt auf die durch Oxydation der fl. Äthylisocrotonsäure entstehende Dioxysäure (F. 144—145°) übertragen. Die verschiedenen Dibromide der beiden Crotonsäuren geben bei der Zers. mit W. oder in alkal. Lsg. die gleiche Dioxysäure, nämlich die jetzt mit *Isohexerinsäure* bezeichnete Verb. Es findet also in einem Falle gleichzeitig eine Umlagerung statt, und zwar muſs dies mit Rücksicht auf das Verhalten bei der Oxydation bei dem Dibromid der der festen Äthylcrotonsäure der Fall sein. Ein ähnliches Verhalten ist früher schon für die Phenylisocrotonsäure (Liebigs Ann. **268**. 44ff.) u. Hydrosorbinsäure (Liebigs Ann. **268**. 38ff.) festgestellt worden. Vf. hat ferner auch die *α-Äthyl-β-oxybuttersäure* auf ihr Verhalten bei der Dest. untersucht und gefunden, daſs sie dabei, wie die α-Oxysäure, die beiden isomeren Äthylisocrotonsäuren liefert. Während aber die Oxysäure als vorherrschendes Prod. die fl. Äthylisocrotonsäure und nur wenig der festen S. liefert, ist bei der Spaltung der β-Oxysäure gerade das umgekehrte der Fall.

Im Anschlusse an die Umlagerungen, welche die Phenyloxycrotonsäure unter

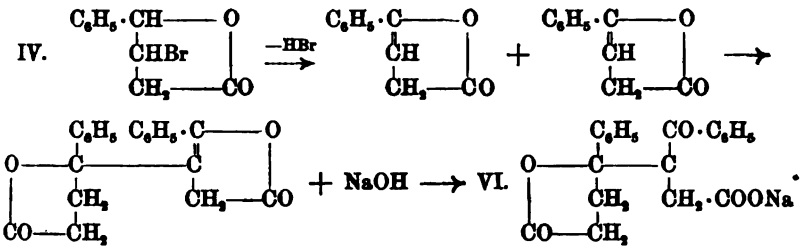
dem Einflusse von verd. HCl und NaOH erleidet (LIEBIGs Ann. **299**. 1; C. **98**. I. 453) hat Vf. auch das Verhalten der nichthydroxylierten S., der *Phenylisocrotonsäure* gegenüber HCl von verschiedener Konzentration geprüft. Schon beim Kochen mit verd. HCl (1 Tl. HCl und 2 Tle. W.) findet bis zu einem bestimmten Grade Umlagerung in Phenylbutyrolakton statt; die Umwandlung erreicht ihr Ende, sobald ca. 65% der S. in das Lakton übergegangen sind. Die Rk. ist umkehrbar. Bei der angegebenen Verdünnung der HCl entstehen keine anderen Umwandlungsprodd. Steigert man die Konzentration, so bildet sich ohne Störung des Gleichgewichtszustandes zwischen S. und Lakton in geringer Menge noch eine in W. u. Ä. swl., gut kristallisierende S. der Zus. $C_{20}H_{20}O_4$ (F. 179°), deren Auftreten vom Vf. schon früher wiederholt (LIEBIGs Ann. **227**. 258; **256**. 74) beobachtet worden war, u. die er als *polymere Phenylisocrotonsäure* bezeichnet hatte. Jetzt, nachdem ihre Natur erkannt ist, nennt Vf. sie *Diphenyloktolaktonsäure*. Sie ist eine einbasische, gesättigte Laktonsäure und besitzt, wie Molekulargewichtsbestst. ergeben haben, das doppelte Mol.-Gew. der Phenylisocrotonsäure. Durch Oxydation wird sie glatt zu Benzoesäure oxydiert, als intermediäres Oxydationsprod. entsteht dabei in geringer Menge eine zweibasische S. $C_{20}H_{20}O_5$, die sich als γ-Ketonsäure erwies. Bei weiterer Oxydation geht die S., *Diphenylketoktonsäure* genannt, in Benzoesäure über. — Den Bildungsprozeſs der Diphenyloktolaktonsäure interpretiert Vf. im Sinne der folgenden Formulierung; derselben liegt die Annahme zu Grunde, daſs durch Vereinigung zweier Moleküle der ungesättigten Phenylisocrotonsäure zunächst eine ungesättigte,



dimolekulare S. (I.) entstehe, welche unter den obwaltenden Versuchsbedingungen in die gesättigte Diphenyloktolaktonsäure (II.) übergeführt wird. Für die durch Oxydation entstehende zweibasische Diphenyloktolaktonsäure folgt dann ungezwungen Formel III. — Der gleichen Polymerisation begegnete Vf. noch einmal bei Verss., welche zunächst das Ziel verfolgten, das schon früher dargestellte Phenylbrombutyrolakton (IV.; LIEBIGs Ann. **268**. 71) in das entsprechende Oxylakton überzuführen. Dieses Ziel ist weder durch Behandlung des Bromlaktons mit sehr verd. NaOH, noch mit konz. Lauge erreicht worden. Im ersten Falle war schon nach wenigen Stunden das gesamte Bromlakton in Benzoylpropionsäure umgewandelt, im zweiten Falle wurde das Bromlakton zwar auch in bromfreie Prodd. übergeführt, unter denselben befand sich jedoch eben so wenig das gesuchte Oxylakton. Vielmehr waren drei neue Verbb. entstanden, ein neutrales Dilakton, $C_{20}H_{16}O_4$, *Diphenyloktendilakton* (V.) und zwei isomere SS. $C_{20}H_{18}O_5$, *Diphenylketokto-* u. *Isodiphenylketoktolaktonsäure* (VI.). Das Dilakton, welches von KUGEL (LIEBIGs Ann. **299**. 55) schon einmal bei der Bereitung des ungesättigten Phenylcrotonlaktons als Nebenprod. erhalten worden war, ist ein polymeres Phenylcrotonlakton, und es ist nicht zu bezweifeln, daſs die Polymerisierung des bei den besprochenen Rkk. intermediär gebildeten Phenylcrotonlaktons in analoger Weise erfolgt, wie die oben beschriebene Polymerisierung der Phenylisocrotonsäure. Das Dilakton steht in einfachen Beziehungen zu den beiden SS., es geht durch Aufspaltung der Laktonringe in eine derselben, die Diphenylketoktolaktonsäure über. Die beiden SS. sind anscheinend stereoisomer und unterscheiden sich voneinander durch den F., den



Kristallwassergehalt und ihr Verhalten gegen Basen in der Kälte. Die B. des Dilaktons und der SS. läßt sich in folgenden Formelbildern veranschaulichen:



Experimenteller Teil. I. Über isomere Oxyvalerolaktone (von **Erich Lepère**). Zur Darst. des *Aldolcyanhydrins*, $C_5H_9O_2N$, muß das frisch destillierte Aldol, um eine weitergehende Polymerisierung desselben zu vermeiden, gleich weiter verarbeitet werden. Die Anlagerung des HCN geschieht durch Zusatz der molekularen Mengen KCN und HCl zu einer auf −10° gekühlten, äther. Aldollsg. Der Zusatz muß unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln geschehen. Nach geeigneter, aus dem Original ersichtlicher Verarbeitung gewinnt man schließlich das Cyanhydrin in Form eines farblosen Öles, welches von polymerem Aldol etwas verunreinigt ist, von demselben aber nicht zu befreien ist; zu den weiteren Verss. diente daher das unreine Präparat. Als Nebenprod. entsteht bei dieser Rk. in wechselnder Menge das von WÜRTZ zuerst aufgefundene *Isodialdan* (F. 113—114°). — Behufs Überführung in *α-Oxyvalerolakton*, $C_5H_8O_2$, wurde das Nitril nach der Methode von FITTIG und SCHAAK (LIEBIGs Ann. **299**. 37; C. **98**. I. 453) mit konz. HCl in äther. Lsg. unter Kühlung zersetzt. Das von einem in nicht unerheblicher Menge gebildeten, stechend riechenden Körper begleitete Oxylakton wird über das Ca-Salz der Dioxyvaleriansäure gereinigt; farblose, neutrale Fl.; sll. in W., wl. in Ä. und Chlf. — *Salze der α,γ-Dioxyvaleriansäure:* Ca-Salz, $(C_5H_9O_4)_2Ca$, amorphes, hygroskopisches Pulver; sll. in abs. A. — Ba-Salz, $(C_5H_9O_4)_2Ba$. — Zn-Salz, $(C_5H_9O_4)_2Zn$, Prismen, ll. in W. — Wird das Ca-Salz der *α,γ*-Dioxyvaleriansäure mit einer Mischung von 25 ccm W. und 12,5 ccm konz. HCl am Rückflußkühler gekocht, so findet, wie bereits im allgemeinen Teil erwähnt, eine Umwandlung des *α*-Oxyvalerolaktons in ein *Isooxyvalerolakton*, $C_5H_8O_2$, statt; die Trennung beider Verbb. geschieht in einfacher Weise durch Überführung in die Ca-Salze der entsprechenden Dioxyvaleriansäuren, von denen das dem neuen Oxylakton entsprechende Salz im Gegensatz zu dem Isomeren in A. unl. ist. Durch 5-stünd. Kochen werden 50% vom Oxylakton umgewandelt; daneben bildet sich Lävulinsäure in geringer Menge. Das neue Lakton ist ebenfalls ein dickes, farbloses Öl, sll. in W., weniger in Ä., nimmt im Vakuum, wie sein Isomeres fortwährend an Gewicht ab. — *Salze der α,γ-Isodicyanvaleriansäure:* Ca-Salz, $(C_5H_9O_4)_2Ca$, Kristalle; unl. in A., sll. in W. — Ba-Salz, $(C_5H_9O_4)_2Ba + H_2O$, Nadeln oder Tafeln; unl in A., sll. in W. — Ag-Salz, $C_5H_9O_4Ag$, Nadeln aus w. W., die sich beim Berühren mit dem Glasstabe in Blättchen umwandeln. — Eine gegenseitige Umwandlung der isomeren Oxyvalerolaktone durch Kochen der zugehörigen Salze mit Kalk- oder Barytwasser, wie dies bei den Oxycaprolaktonen (LIEBIGs Ann. **268**. 39) beobachtet wurde, findet anscheinend nicht statt. — Dagegen erhält man durch längeres Kochen des in A. unl. Ca-Salzes (dem Isooxyvalerolakton entsprechend) mit HCl (1 : 1) *Lävulinsäure*, deren B. bei Darst. des Isooxyvalerolaktons (vgl. oben) dadurch als eine sekundäre Wirkung der HCl auf das Isooxylakton erkannt ist. — *Oxyvalerolakton aus α-Oxypentensäure*, $C_5H_8O_2$, welches schon früher (LIEBIGs Ann. **299**. 45; C. **98**. 453) dargestellt worden war, liefert beim Erhitzen mit verd. HCl kein Isooxyvalerolakton, sondern nur

Lävulinsäure in ziemlich erheblicher Menge; es ist daher verschieden von dem α-Oxyvalerolakton aus Aldolcyanhydrin. Bei der Destillation verhalten sich die drei isomeren Oxyvalerolaktone im wesentlichen gleich; in keinem der drei Fälle konnte eine Wasserabspaltung konstatiert werden, die Aufschluſs über die Stellung der OH-Gruppe hätte liefern können; vielmehr destillieren alle drei Verbb. zum allergröſsten Teile unzersetzt. — Kp. des α-Oxyvalerolaktons: 245—260°; Kp. des Isooxyvalerolaktons: 250—255°; Kp. des Oxyvalerolaktons aus α-Oxypentens: 240—265° (nur in geringer Menge verfügbar). Mit Wasserdämpfen sind die Verbb. nicht flüchtig.

II. Über isomere Äthylcrotonsäuren (von **Percy Borstelmann** und **Mark Lurie**). *Diäthylglykolsäure* (*α-Äthyl-α-oxybuttersäure*), F. 79,5°, wurde der trocknen Dest. unterworfen; die bis 150° übergehende Fraktion enthielt viel W., der Rest destilliert bis 220° über; auch die wasserhaltige Fraktion lieferte nach dem Entfernen des W. noch beträchtliche Mengen eines höher als 200° sd. Körpers. Die Ausbeute an ungesättigter S. betrug ca. 90%. Das gesamte Destillationsprod. wurde in W. gelöst, mit $CaCO_3$ neutralisiert und die filtrierte neutrale Salzlsg. bis zur Abscheidung weiſser Nadeln konzentriert. Die abgeschiedenen Kristalle, welche in k. W. leichter l. waren als in h., wurden heiſs filtriert, aus dem erkalteten Filtrate schieden sich Kristalle von ganz anderem Habitus aus. Der Kristallisationsmodus wurde einige Male wiederholt, auf diese Weise gelang eine nahezu vollständige Trennung des in h. W. wl. Ca-Salzes, welches der *Äthylisocrotonsäure*, $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5)CO_2H$, entspach, von dem ll., der festen Äthylcrotonsäure entsprechenden Salz. Die aus dem Ca-Salz abgeschiedene Äthylisocrotonsäure bildet eine ölige, schwach aromatisch riechende Fl., die bei —19° noch nicht erstarrt; Kp_{750}. 199,5°; ll. in A. und Ä., unl. in W. Ca-Salz, $(C_6H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, Nadeln; ll. in k. W., wl. in h. — Das entsprechende Salz der *Äthylcrotonsäure* ist Zus. $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 5H_2O$, sll. in k. W., weniger in h., l. in abs. A. — Durch 19-stdg. Erhitzen der Äthylisocrotonsäure zum Sieden wird sie zum allergröſsten Teil in feste Äthylcrotonsäure umgelagert, durch Oxydation (in Form ihres Ca-Salzes) mit 2%ig. $KMnO_4$-Lsg. bei 0° liefert sie neben erheblichen Mengen von Oxalsäure eine in Ä. swl. Dioxysäure, $C_6H_{12}O_4$, *Isohexerinsäure* benannt [von Fittig u. Howe (Liebigs Ann. **200**. 40) als Hexerinsäure beschrieben]; F. 144,5—145°; ll. in W. u. A., unl. in Lg., mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. — Ca-Salz, $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$, Kristalle; sll. in W. u. A. — *Dibromid der Äthylisocrotonsäure*, $C_6H_{10}O_2Br_2$, wird erhalten durch Zugabe der berechneten Menge Br in Chlf. zu einer ebensolchen Lsg. der Äthylisocrotonsäure im zerstreuten Tageslichte unter Kühlung und Ausschluſs von Feuchtigkeit; farblose, monosymmetrische Kristalle aus Ä. und Lg., F. 116,5°; ein isomeres Prod. wurde nach diesem Verf. nicht erhalten. Die Zers. dieses Dibromids mit W. im sd. Wasserbade, sowie mit Na_2CO_3 nach dem früher (Liebigs Ann. **200**. 40) beschriebenen Verf. führte neben gebromtem Amylen zu geringen Mengen der oben beschriebenen Isohexerinsäure; die gleiche S. entsteht auch durch Zers. des bei 83,5° schm. *Dibromids der festen Äthylcrotonsäure* durch W.

α-Äthyl-β-oxybuttersäure haben die Vff. ebenfalls in den Kreis ihrer Unters. gezogen; sie gewannen dieselbe durch Behandeln von reinem Äthylacetessigester in wss.-alkoh. Lsg. mit 4%igem Na-Amalgam unter Kühlung; die S. wurde über das Zn-Salz gereinigt; schwach gelbes Öl, das beim Stehen im Vakuum allmählich an Gewicht abnimmt. Durch Dest. liefert sie dieselben Prodd. wie die α-Oxysäure (vgl. oben). — Ca-Salz, $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$, sll. in W., wl. in absol. A. — Ba-Salz kristallisiert ebensowenig, wie das Ca-Salz. — Zn-Salz, $Zn(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$; ll. in k. W., wl. in h.

Polymerisierung der Phenylisocrotonsäure (von **Karl Hadorff**). Verhalten der Phenylisocrotonsäure und des Phenylbutyrolaktons gegen

HCl von verschiedener Konzentration. Aus den diesbezüglichen Vers. ist hervorzuheben, daſs beim Erhitzen von 10 g Phenylisocrotonsäure a) mit einem Gemisch von 1 Vol. konz. HCl und 3 Vol. W. unter Rückfluſs als einziges Umwandlungsprodukt Phenylbutyrolakton (6,5 g), b) mit einem Gemisch von 1 Vol. konzentrierter HCl und 2 Vol. W. neben der gleichen Menge des Laktons in sehr geringer Menge eine neue, in Ä. wl. S. entsteht. Die Menge der letzteren steigt bei Anwendung noch stärkerer HCl (1 : 1) bis zu 1 g (aus 10 g Phenylisocrotonsäure). Die gleiche S. entsteht auch aus Phenylbutyrolakton und HCl unter den gleichen Versuchsbedingungen. Nach Molekulargewichtsbestst., welche im BECKMANNschen App. mit Eg. ausgeführt wurden, besitzt die S. die Zus. $C_{20}H_{20}O_4$; ihr Verhalten zu $^1/_{10}$-n. KOH in der Kälte und beim Erwärmen ergibt, daſs sie eine einbasische Laktonsäure ist; die Vff. bezeichnen sie als *Diphenyloktolaktonsäure* (II.) (früher *polymere Phenylisocrotonsäure*, vgl. oben); Blättchen aus 50%igem A., F. 179°; swl. in W., Ä. und CS_2, ll. in A., Eg. und Aceton.

Sie liefert gemäſs ihrer Konstitution als Laktonsäure zwei Reihen von Salzen, durch direkte Behandlung mit kohlensaurem Ca oder Ba entstehen ihre eigentlichen Salze, durch Kochen mit Basen, wie KOH oder $Ba(OH)_2$, bilden sich die Salze der entsprechenden zweibasischen Oxysalze.

Salze der Diphenyloktolaktonsäure: Ca-Salz, $Ca(C_{20}H_{19}O_4)_2$, kristallinisch; l. in A. — Ba-Salz, $Ba(C_{20}H_{19}O_4)_2$, kristallisiert nicht. — Ag-Salz, $AgC_{20}H_{19}O_4$, weiſser, lichtempfindlicher Nd. — Salze der zweibasischen Oxysäure: Ba-Salz, $BaC_{20}H_{20}O_5$; Ag-Salz, $Ag_2C_{20}H_{20}O_5$, weiſser Nd., unl. in k. W. — Die Oxydation der Diphenyloktolaktonsäure wurde durch Erhitzen von 5 g derselben mit 50 g $K_2Cr_2O_7$ u. 75 g konz. H_2SO_4 + 3 Vol. H_2O ausgeführt. Aus der Lsg. hatte sich nach dem Kochen eine dunkelgrüne Chromverb. abgeschieden. Die Lsg. enthielt nur Benzoesäure, die unl. Chromverb. enthielt neben unveränderter Laktonsäure u. Benzoesäure eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige S., die *Diphenylketoktonsäure* (III.), $C_{20}H_{20}O_5$; Kristalle aus verd. Essigsäure; F. 132°; wl. in W., sonst ll.; sie ist zweibasisch u. keine Laktonsäure mehr; durch Reduktion mit Na-Amalgam wird sie in die Ausgangssäure zurückverwandelt. — Ba-Salz, $BaC_{20}H_{18}O_5$, Mikrokristalle aus verd. A., sll. in W. — Ag-Salz, $Ag_2C_{20}H_{18}O_5$, weiſser Nd.

IV. Polymerisierung des Phenylbrombutyrolaktons unter HBr-Abspaltung (von **Franz Stadlmayr**). Die Einw. von verd. NaOH auf das *Phenylbrombutyrolakton*, die sich unter Farbenerscheinungen der Lsg. abspielt, führt nur zu Benzoylpropionsäure. — Arbeitet man mit 25%iger Lauge, so scheidet sich das Reaktionsgemisch bald in eine Schicht fester Substanz, welche das weiter unten beschriebene Diphenyloktendilakton enthält, u. eine Lsg., welche durch Ansäuern und Ausäthern ein Gemisch saurer Substanzen liefert. Dasselbe läſst sich nach einem komplizierten Trennungsverf. in drei Verbb. zerlegen, von denen die Benzoylpropionsäure am ersten — durch Extraktion von CS_2 in der Wärme — zu entfernen ist. Die beiden anderen SS. lassen sich mittels ihrer Ca-Salze nach umständlichem Verf. annähernd voneinander trennen. Eine endliche, scharfe Trennung gelingt durch Umkristallisation der aus den Ca-Salzen regenerierten SS. aus Ä. — Beide SS. sind, wie aus ihrem Verhalten zu Alkalien folgt, einbasische Laktonsäuren und stereoisomer. In folgendem ihre Beschreibung: 1. *Diphenylketoktolaktonsäure* (VI.), $C_{20}H_{18}O_5 + 3H_2O$, Nadeln aus Ä., F. 195—197° (im wasserfreien Zustand); ll. in Chlf., wl. in h. W., unl. in Chlf.; verliert ihr Kristallw. beim längeren Erhitzen auf 80°; wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Überschuſs von Kalkw. zu der zweibasischen Oxysäure aufgespalten. — Das Ca-Salz der S. kann nur unter Vermeidung eines groſsen Überschusses an Kalkw. erhalten werden; daneben entsteht übrigens immer das Kalksalz der entsprechenden zweibasischen S., welches im Gegensatz zu dem wl. Salz der Lakton-

säure ll. ist. Beide Salze wurden hergestellt u. analysiert. — Ca-Salz, $Ca(C_{20}H_{17}O_5)_2 + 2^1/_2 H_2O$, Nadeln aus W. — $CaC_{20}H_{16}O_6$, weifs u. amorph. Die Gw. einer Ketogruppe in der Diphenylketoktolaktonsäure konnte durch Darst. eines Phenylhydrazinderivates bewiesen werden. Es entsteht beim Auflösen der S. in NaOH bis zur neutralen Rk. und Zugabe einer wss. Lsg. von salzsaurem Phenylhydrazin und Na-Acetat in der Kälte; die *Verb.* ist nicht das normale Phenylhydrazon $C_{26}H_{24}O_4N_2$, sondern das Anhydrid desselben: $C_{26}H_{22}O_3N_2$; gelbe Kristalle aus Bzl.-Lg.; erweicht beim Erhitzen auf 50° und verwandelt sich bei 70° in eine blasige M.; ll. in Ä., Bzl. u. Chlf. — 2. *Isodiphenylketoktolaktonsäure* (VI.), $C_{20}H_{18}O_5$, monokline Prismen aus Ä., F. 202—206° nach vorausgehender Gelbfärbung; ll. in Chlf., wl. in 50%ig. A., unl. in CS_2. Sie ist beständiger gegen Kalkw. als ihr Isomeres und wird erst nach längerem Erhitzen mit diesem zu der entsprechenden zweibasischen Oxysäure aufgespalten. — Ca-Salz, $Ca(C_{20}H_{17}O_5)_2$, Nadeln aus sd. W. — Ca-Salz der zweibasischen Oxysäure, $CaC_{20}H_{18}O_6$, sll. in W. — *Diphenyloktendilakton*, $C_{20}H_{16}O_4$ (V.) (vgl. oben), Nadeln aus h. A., zers. sich beim Erhitzen auf 210° und schm. dann bei 226—227°; l. in A., Bzl. und Xylol, h. Eg. und Chlf.; wl. in Ä.; unl. in W. Sein Charakter als ungesättigtes Dilakton folgt daraus, daſs es durch Erhitzen mit Kalkw. als Hauptprod. die Diphenylketoktolaktonsäure liefert; daneben entsteht in geringer Menge eine isomere S., welche aber von der Isodiphenylketoktolaktonsäure verschieden ist; die Trennung erfolgte wieder durch Darst. der Ca-Salze und oftmalige fraktionierte Kristallisation der aus diesen regenerierten SS. Die *Verb.* hat die Zus. $C_{20}H_{18}O_5$; F. 170—171°; bei der Titration erwies sie sich als einbasische Laktonsäure. Zur weiteren Unters. fehlte es an Material. (LIEBIGs Ann. **334**. 68—143. 21/6. Straſsburg. Chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

F. Kohlrausch und **F. Mylius**, *Wässerige Lösungen des Magnesiumoxalats.* Die (durch Auflsg. von $Mg(OH)_2$ in Oxalsäurelsg. hergestellten) Mg-Oxalatlsgg. zeigen die Fähigkeit mehrhundertfacher **Übersättigung**, die so langsam aufgegeben wird, daſs z. B. ein 40-facher Übersättigungszustand bequem untersucht werden kann. Die bei 0° hergestellte 10%ige Lsg. (eigentliche Löslichkeit = $^1/_{20}$%) trübt sich allerdings bald, doch wird die vollständige Ausfällung, wie fortlaufende Leitfähigkeitsmessungen zeigten, erst in sehr langer Zeit erreicht; selbst nach $1^1/_2$ Wochen bestand bei 18° (ohne Schütteln) eine $1^1/_2$-fache Übersättigung.

Die **Äquivalentleitfähigkeit** von Mg-Oxalatlsgg. sinkt von $^1/_{40\,000}$ n. bis 0,2 n. Lsg. bis auf $^1/_{11}$, also viel steiler als die der anderen untersuchten Salze. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit um 18° sinkt stark mit wachsender Konzentration. — Das Zusammentreffen der Neigung zur Übersättigung („Trägheit" des Salzes) mit der starken gegenseitigen Herunterdrängung des Leitvermögens schon durch geringe gel. Salzmengen findet sich zwar auch bei anderen Salzen mit mehrwertigen Ionen, doch nirgends in so hervorragendem Maſse. Als gemeinsame Ursache beider Erscheinungen ist die B. komplexer Moleküle anzusehen, die bekanntlich bei mehrwertigen Bestandteilen stärker hervortritt; für die Oxalsäure kommt ferner möglicherweise die Ggw. zweier C-Atome als ein „erhöhter Anlaſs zur Verfilzung" in Betracht. Oxalate anderer zweiwertiger Metalle sind größtenteils auch sehr träge. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 1223—27. 15/8. [28/4.*].) MITTASCH.

H. Gillot, *Schmelzpunkte einiger Zuckergemische.* Das Verhalten verschiedener Zuckergemische wurde unter dem Gesichtspunkte untersucht, ob die bei der Unters. von Legierungen sich zeigenden Erscheinungen auch hier anzutreffen sind. Das Resultat lautet bejahend, da in keinem einzigen Falle ein einfaches isomorphes Gemisch vorliegt, sondern immer die Zufügung einer geringen Menge eines anderen

Zuckers eine Erniedrigung des F. bewirkt. Untersucht wurden folgende binäre Gemische: Mannit-Dulcit; Mannit-Glucose; Dulcit-Glucose; Dulcit-Saccharose; Dulcit-Laktose; Mannit-Saccharose; Mannit-Laktose; Saccharose-Glucose; Saccharose-Laktose; Laktose-Glucose. Die Ausführung der zahlreichen Verss. geschah wie bei gewöhnlichen F.-Bestst., unter sorgfältiger Konstanthaltung aller Bedingungen, insbesondere der Geschwindigkeit der Erwärmung bei verschiedenen Verss. Die Substanzen wurden im reinsten Zustande verwendet; die physikalischen Konstanten waren folgende:

	Spez. Drehung, α_D	F. (korr.)	Aschengehalt in %
Mannit	—	169,0°	0,0081
Dulcit	—	188,8°	0,0038
Glucose	52,60	144,4°	0,0125
Laktose	52,89	ca. 206°	—
Saccharose	66,57	189,2°	0,0096

Die Resultate der Unters. werden in Tabellen und Kurven wiedergegeben, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden kann. Von den allgemeinen Schlufsfolgerungen ist hervorzuheben: Die Zugabe einer kleinen Menge eines Zuckers zu einem anderen, leichter oder schwerer oder ungefähr gleich schmelzbaren bewirkt immer eine Erniedrigung des F. Niemals bildet der F. eines Gemisches das arithmetische Mittel der FF. seiner Komponenten, unter Berücksichtigung der Mengenverhältnisse, wie dies für isomorphe Gemische (z. B. eine Legierung Bi-Sb) gilt. Mit Ausnahme des Paares Saccharose-Laktose weisen alle F.-Kurven in ihrem Verlauf auf die Existenz von bestimmten Verbb. hin. Die F.-Kurve von Saccharose-Laktose besteht nur aus zwei Zweigen, mit einem eutektischen Gemisch als Schnittpunkt. Die Kurve des Paares Saccharose-Dulcit (mit naheliegenden FF.) besteht aus zwei seitlichen abwärts geneigten Geraden und einem wagerecht verlaufenden Mittelteil; ob aus dieser eigentümlichen Gestalt (wie analog aus gewissen Leitfähigkeitskurven von Legierungen) auf isomorphe Gemische im mittleren Teile zu schliefsen ist, bleibt dahingestellt. (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 834—54.)

MITTASCH.

Thomas Purdie u. **James Colquhoun Irvine**, *Die stereoisomeren Tetramethylmethylglucoside und Tetramethylglucose.* Die aus Trimethyl-α-methylglucosid durch Methylierung, nachfolgende Hydrolyse u. nochmalige Methylierung zu gewinnende Pentamethylglucose vom F. 42—43° (J. Chem. Soc. London **83**. 1021; C. **1903**. II. 346. 659) hat sich als *Tetramethyl-β-methylglucosid* erwiesen. Die Verb. kann aus Tetramethylglucose nicht nur durch Behandlung mit CH_3J und Ag_2O, sondern auch durch Erwärmen mit einer verd. methylalkoh. HCl-Lsg. erhalten werden; in beiden Fällen wird gleichzeitig das isomere Tetramethyl-α-methylglucosid gebildet. Tetramethyl-β-methylglucosid ist ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, zeigt in ca. 5 %ig. alkoh. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = -11{,}6°$ und liefert bei der Hydrolyse mit verd. HCl die gleiche Tetramethylglucose, welche bei der Hydrolyse des α-Glucosids entsteht. — *Tetramethyl-α-methylglucosid*, welches in reinerem Zustand erhalten wurde als früher (l. c.), hat Kp_{12}. 148—150°, D^{20}_4. 1,1082 u. $[\alpha]_D^{20} = +154{,}4°$ ohne Lösungsmittel, +153,9° in A. (p = 12,345). Sowohl durch verd. SS. wie auch durch Emulsin wird Tetramethyl-β-methylglucosid wesentlich rascher hydrolysiert als das isomere α-Glucosid; durch Emulsin wird letzteres selbst bei fortgesetztem Erhitzen kaum angegriffen.

Tetramethylglucose zeigt, entgegen früheren Beobachtungen, die der Glucose und anderen reduzierenden Zuckern gemeinsame Eigenschaft der Multirotation. Die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus PAe. u. etwas Ä. zu gewinnende α-Form

schm. bei 88—89° und hat in wss. Lsg. $[\alpha]_D^{20} = +100{,}8°$ (c = 5,236); überläßt man die wss. Lsg. sich selbst, so nimmt das Drehungsvermögen ab, bis der einem im Gleichgewicht befindlichen Gemisch der α- und β-Form entsprechende Wert $[\alpha]_D^{20} = +83{,}3°$ erreicht ist. Erhitzt man die α-Form einige Zeit auf eine ihren F. übersteigende Temperatur und läßt rasch erkalten, so erhält man ein Gemisch, welches vorherrschend die β-Form enthält und $[\alpha]_D^{20} = +73{,}1°$ zeigt. In alkoh., Benzol- und CCl_4-Lsg. läßt sich die Multirotation der Tetramethylglucose gleichfalls beobachten. In festem Zustand auf 50—60° erhitzt, verwandelt sich die β-Form partiell in die α-Form. (J. Chem. Soc. London **85**. 1049—70. 31/7. University of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonard.) HENLE.

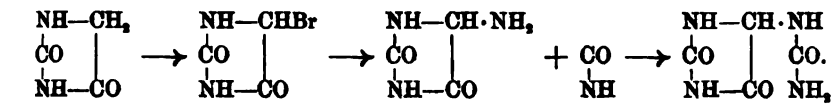
James Colquhoun Irvine u. **Adam Cameron**, *Die Alkylierung der Galaktose.* Unterwirft man das nach der FISCHERschen Methode zu erhaltende *α-Methylgalaktosid* der Einw. von CH_3J, CH_3OH u. Ag_2O, so resultiert *Tetramethyl-α-methylgalaktosid*, $C_6H_7O(OCH_3)_5$, farblose Fl., Kp_{11}. 136—137°, Kp. 260—262° unter geringer Zers., D^{20}_4. 1,10727, ll. in W. u. in organischen Lösungsmitteln, $[\alpha]_D^{20} = +105{,}7°$ ohne Lösungsmittel, $= +109{,}9°$ in A. (c = 10,246), $= +143{,}4°$ in W. (c = 10,018). Beim Erhitzen mit verd. HCl liefert diese Verb. *Tetramethylgalaktose*, $C_6H_8O_5(OCH_3)_4$, farbloser Sirup vom Kp_{12}. 172°, ll. in W., A., Ä., wl. in PAe., der sowohl in wss., wie auch in alkoh. oder Benzollsg. Multirotation aufweist. Die konstanten Werte für $[\alpha]_D^{20}$ betrugen $+109{,}5°$ in wss., $+62{,}6°$ in alkoh., $+90°$ in Benzollsg.; frisch destilliert oder einige Zeit auf 130° erhitzt, zeigt der Zucker ein erheblich niedrigeres Drehvermögen. Das Reduktionsvermögen beträgt nur ca. 22% von dem der Glucose. — Durch Methylierung der Tetramethylgalaktose mit Ag_2O und CH_3J oder mit CH_3OH u. HCl erhält man ein Gemisch von Tetramethyl-α-methylgalaktosid u. *Tetramethyl-β-methylgalaktosid*, $C_6H_7O(OCH_3)_5$; letzteres kristallisiert aus PAe. in Nadeln vom F. 44—45°, ist ll. in W. u. organ. Lösungsmitteln, hat $[\alpha]_D^{20} = -20{,}9°$ in A. (c = 5,03), $= +30{,}7°$ in W. (c = 4,168) und wird durch verd. HCl oder Emulsin leicht hydrolysiert. (J. Chem. Soc. London **85**. 1071—81. 31/7. University of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonard.) HENLE.

A. Gutbier, *Reaktion des Ferrocyankaliums.* Erwärmt man ein Gemisch von Ferrocyankalium und salzsaurem Phenylhydrazin, so färbt sich die Fl. hellbraunrot, dann dunkelrot und scheidet unter N- und HCN-Entw. einen gelbgrünen Nd. ab. Aus der bleibenden Fl. kann ein dunkelgefärbtes Öl abgeblasen werden, das von Ä. leicht aufgenommen wird. Es erstarrt in der Kälte zu einer hellroten M. vom F. 45°. Mit konz. H_2SO_4 färbt es sich erst hellgrün, dann unter Abscheidung einer Kristallisation braun. (Z. f. anorg. Ch. **41**. 61—62. 27/8. [18/5.] Erlangen. Chem. Lab. der Univ.) MEUSSER.

Ludwig Siemonsen, *Über die Konstitution des β-Methylallantoins.* 1- und 7-Methylharnsäure liefern nach FISCHER u. ACH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 2745; C. **99**. II. 424) bei der Oxydation β-Methylallantoin, während aus 3- und 9-Methylharnsäure das isomere α-Methylallantoin erhalten wird. Um nun einen genaueren Einblick in den Verlauf der Oxydation der Harnsäure und womöglich eine Erklärung für die Entstehung desselben Methylallantoins aus je zwei Methylharnsäuren zu gewinnen, ist vor allem die sichere Best. der Konstitution der beiden Methylallantoine nötig.

Vf. unternahm daher, ausgehend vom α-Methylhydantoin, Verss. zur Synthese eines Methylallantoins, versuchte jedoch, ehe er an die Synthese ging, von dem leichter zugänglichen Hydantoin aus, das sich sehr bequem durch Kochen von Gly-

koluril mit 25—30%ig. HCl darstellen läfst, auf folgendem Wege zum Allantoin zu gelangen:



Hydantoin. Allantoin.

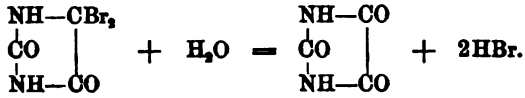
Jedoch zeigte es sich, dafs die Darst. eines beständigen Bromhydantoins nicht möglich ist.

Brom wirkt auf festes oder in W. gel. Hydantoin in der Kälte überhaupt nicht ein, sondern erst bei 80° im Einschlufsrohre oder beim Kochen in Eisessiglsg. am Rückflufskühler. Dabei entsteht wahrscheinlich zunächst *Monobromhydantoin*, das aber sofort HBr abspaltet. Bei Anwendung von 1 Mol. Br auf 1 Mol. Hydantoin erhält man einen Sirup, der bei Zusatz von A. ein amorphes, bromfreies Pulver gibt, aus dem sich kein einheitlicher Körper isolieren läfst. Erhitzen des Sirups mit alkoh. NH_3 führt nicht zum Aminohydantoin. Kocht man 1 Mol. Hydantoin mit $^1/_2$ Mol. Brom und Eg. am Rückflufskühler, bis Entfärbung eingetreten ist, so erhält man nach dem Eindampfen einen Körper von der Zus. $C_6H_6O_4N_4$:

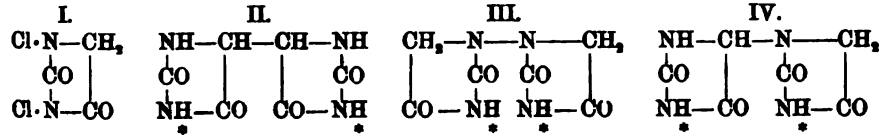
$$2C_3H_4O_2N_2 + Br_2 = C_6H_6O_4N_4 + 2HBr.$$

Es hat sich also, da die Menge des angewandten Broms nur für die Überführung der Hälfte des angewandten Hydantoins in Monobromhydantoin ausreicht, dieses unter Abspaltung von HBr mit dem Reste des Hydantoins kondensiert. Der erhaltene Körper ist isomer mit der von SCHLIEPER (LIEBIGs Ann. **56**. 20) aus Alloxantin dargestellten Allitursäure. Da diese jedoch, wie ein Vers. zeigte, mit dem neuen Körper nicht identisch ist, so hat Vf. ihn *Isoallitursäure* genannt. Isoallitursäure ist wl. in k., leichter l. in h. W.; sie kristallisiert in glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen, beginnt bei 250° sich braun zu färben und schmilzt bei langsamem Erhitzen unter Zers. bei 258—260°. Die S. verträgt Eindampfen mit gewöhnlicher HNO_3 und längeres Kochen mit konz. HCl. Mit konz. KOH entwickelt sie erst nach längerem Kochen NH_3; $KMnO_4$ greift erst in der Hitze an. In Ammoniak löst sie sich leicht und kristallisiert nach dessen Verdunsten an der Luft unverändert wieder aus; ihr Ag-Salz ist flockig.

Durch Einw. von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Hydantoin im Einschlufsrohre bei 100° und Anwendung eines Bromüberträgers (Eisendraht) entsteht zunächst *Dibromhydantoin*, das zwar nicht als solches isolierbar ist, aber durch Überführung in Parabansäure nachgewiesen werden kann:



Da das Dichlorhydantoin von HARRIES und WEISS (LIEBIGs Ann. **327**. 380; C. **1903**. II. 660) schon beim Auflösen in W. und beim Vers., es in Parabansäure überzuführen, Hydantoin regeneriert, während gebromte Hydantoine unter Abspaltung von HBr in andere Körper übergehen, aber kein Hydantoin regenerieren,



so ist es wahrscheinlich, daſs in ihm die Imidwasserstoffatome durch Chlor substituiert worden sind und ihm die Konstitutionsformel I. zukommt.

Das α-Methylhydantoin verhält sich bei der Einw. von Brom analog dem Hydantoin. Bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. α-Methylhydantoin erhält man im Einschluſsrohre neben einem nicht näher untersuchten, bromfreien Körper einen Sirup, der beim Erhitzen mit alkoh. NH_3 kein Amino-α-methylhydantoin gibt. Kochen mit $^1/_2$ Mol. Brom und Eg. liefert *α,α-Dimethylisoallitursäure*, $C_8H_{10}O_4N_4$, glänzende Blättchen (aus h. W.), F. 208—210° (unscharf; vorher sinternd); zll. in h. W., wl. in k. W.

Nach diesen Ergebnissen erschien es ausgeschlossen, auf dem oben angegebenen Wege zum Allantoin, bezw. Methylallantoin zu gelangen; Vf. beschloſs daher, zunächst die Konstitution der Isoallitursäure und ihrer Derivate festzustellen.

Isoallitursäure entsteht aus 2 Mol. Hydantoin unter Austritt von zwei H-Atomen, und ganz analog bildet sich die Dimethylisoallitursäure:

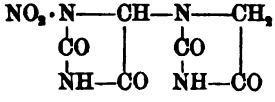
$$2C_3H_4O_2N_2 + Br_2 = C_6H_6O_4N_4 + 2HBr;$$
$$2C_3H_3(CH_3)O_2N_2 + Br_2 = C_8H_4(CH_3)_2O_4N_4 + 2HBr.$$

Für die beiden Körper kommen die Konstitutionsformeln II.—IV. in Betracht, in denen H* das in der Methylverb. substituierte H-Atom bedeutet. Isoallitursäure gibt nur mit höchst konz. HNO_3 bei 50—60° und Ggw. von P_2O_5 *β-Nitroisoallitursäure* (V.), weiſses, amorphes Pulver, das je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 170 u. 195° schm. In h. W. löst sich die nitrierte S. unter stürmischer CO_2-Entw., und es tritt Geruch nach Stickoxyden auf; dabei wird die Bindung der beiden Hydantoinreste gelöst, und der Rest, welcher die NO_2-Gruppe enthält, zerfällt in CO_2, Stickoxyd und Oxalsäure, der andere Rest bildet Hydantoin zurück. In NaOH löst sich Nitroisoallitursäure mit schwach gelber Färbung; säuert man alsdann mit HCl an, so erhält man neben Oxalursäure Hydantoin.

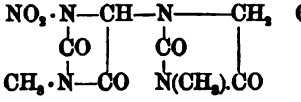
Die Nitrierung der α,α-Dimethylisoallitursäure geschieht in gleicher Weise, wie die der Isoallitursäure und führt ebenfalls zu einer Mononitroverb. Die *β-Nitro-α,α-dimethylisoallitursäure* (VI.), seideglänzende Prismen (aus absol. A. oder W.), ist wl. in h. W., fast unl. in k. W. Sie schm. je nach der Schnelligkeit des Erhitzens unter Zers. zwischen 170 und 190°. Gegen sd. W. zeigt die nitrierte S. das gleiche Verhalten wie β-Nitroisoallitursäure; das Molekül zerfällt dabei in α-Methylhydantoin, Stickoxyd, CO_2 und Oxalsäure. In NaOH löst sich die S. mit citronengelber Farbe; nach dem Ansäuern mit HCl lassen sich α-Methylhydantoin und Methyloxalursäure isolieren. Die B. von Methyloxalursäure beweist, daſs die Zerstörung des α-Methylhydantoinrestes, der die NO_2-Gruppe trägt, durch Auflösen in k. NaOH nicht so weit geht, wie beim Kochen mit W., wobei die wohl zunächst entstehende Methyloxalursäure durch längeres Kochen zerstört wird.

Beim Kochen von Isoallitursäure mit Acetanhydrid und Eindampfen der Lsg. wird ein in W. wl. Sirup erhalten, der auch bei längerem Stehen nicht kristallinisch wird; beim Verseifen mit KOH wird Isoallitursäure zurückerhalten. *α,α-Dimethylisoallitursäure* liefert dagegen die gut kristallisierende *β-Acetyl-α,α-dimethylisoallitursäure* (VII.), glänzende Blättchen (aus W.), F. 193—194°.

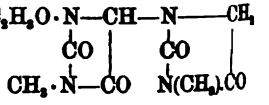
V.



VI.



VII.



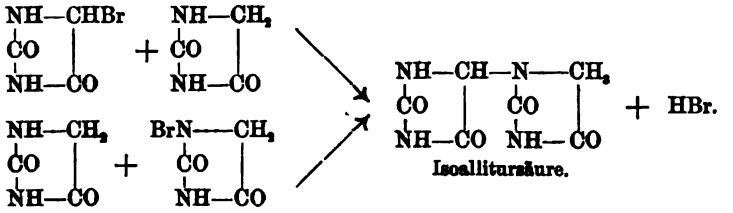
Nach Formel III. wäre aus Iso- und Dimethylisoallitursäure die B. eines Dinitroderivates zu erwarten gewesen, wobei die Nitrogruppe den an C gebundenen

Wasserstoff substituieren müfste. Die Entstehung und das Verhalten der Nitroisoallitursäuren zeigen aber die gröfste Analogie mit den von FRANCHIMONT und KLOBBIE erhaltenen, am Stickstoff nitrierten Verbb. Die NO_2-Gruppe ist nur lose gebunden und wird durch Kochen mit W. abgespalten unter CO_2-Entw. und vollständiger Zerstörung des Moleküls. Auch würde nach Formel III. die Entstehung eines Acetylderivats nicht zu erklären sein.

Wie FRANCHIMONT und KLOBBIE gezeigt haben, wird bei Ureïden niemals der Wasserstoff der zwischen dem CO des Harnstoffrestes und dem CO des Säurerestes befindlichen Imidgruppe durch die NO_2-Gruppe substituiert. Es mufs also der Wasserstoff der zwischen dem CO des Harnstoffrestes u. der CH-Gruppe des Säurerestes stehenden Imidgruppe ersetzt sein. Da nun aus der Isoallitursäure nur Mononitroderivate entstehen, so ist es wahrscheinlich, dafs nur eine zwischen CO und CH stehende Imidgruppe vorhanden ist, und damit würde Formel II. ausscheiden. Es bleibt somit nur Formel IV. als einziger wahrscheinlicher Ausdruck für die Konstitution der Isoallitursäure und ihrer Dimethylverb. übrig.

Um noch eine weitere Bestätigung der Schlufsfolgerungen über die Konstitution der Isoallitursäure zu erhalten, wurde auch die Einw. von Brom auf *β-Nitrohydantoin*, *α,β-Diacetylhydantoin* und *β-Acetyl-α-methylhydantoin* untersucht; sind die Schlüsse richtig, so dürfen dabei keine Derivate der Isoallitursäure entstehen, die zwei NO_2-Gruppen oder zwei Acetyle enthalten. *β*-Nitrohydantoin bleibt beim Kochen mit Brom in Eisessiglsg. fast unverändert. *α,β*-Diacetylhydantoin, das beim Erhitzen von Hydantoin mit Acetanhydrid entsteht, seidenglänzende Blättchen aus absol. A., F. 104—105°, und beim Umkristallisieren aus h. W. in das *β*-Acetylhydantoin vom F. 143—144° übergeht, liefert unter der Einw. von Brom *β*-Acetylhydantoin und vermutlich Monoacetylisoallitursäure; *β*-Acetyl-*α*-methylhydantoin, Nadeln (aus A. und W.), F. 134—135°, spaltet bei längerem Kochen mit 2 Mol. Brom teilweise das Acetyl ab, und aus dem gebildeten *α*-Methylhydantoin entsteht Dimethylisoallitursäure; daneben erhält man unverändertes *β*-Acetyl-*α*-methylhydantoin und einen Sirup, aus dem sich weder ein Mono-, noch ein Diacetylderivat der Dimethylisoallitursäure gewinnen läfst.

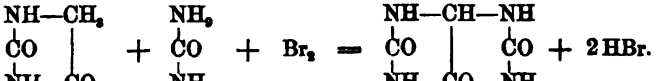
Die Frage, wie man sich die Entstehung der Isoallitursäure, der also Formel IV. zukommt, denken soll, bleibt offen. Es gibt zwei Möglichkeiten, je nachdem man annimmt, dafs in dem intermediär gebildeten Bromhydantoin ein Wasserstoffatom der Imidgruppe oder des Methyls durch Brom ersetzt ist:



Isoallitursäure.

Die zweite Möglichkeit ist indessen, wie die Synthese des Allantoins gezeigt hat, ziemlich sicher ausgeschlossen.

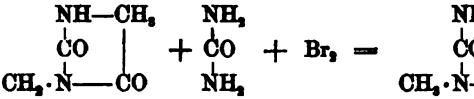
Wenn auch aus den bisherigen Ergebnissen der Verlauf der Rk. im einzelnen nicht sicher erschlossen werden konnte, so versuchte Vf. es dennoch, ob sich Harnstoff und Hydantoin unter der Einw. von Brom zu Allantoin kondensieren lassen:



Hydantoin. Allantoin.

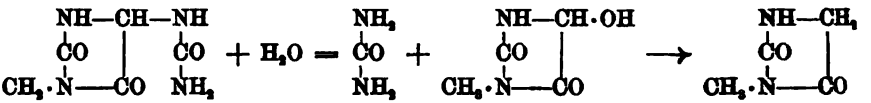
Es ergab sich, daſs unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen sich Allantoin bildet, wenn auch in schlechter Ausbeute (im günstigsten Falle 25% der theoretisch möglichen). Ein Vergleich des aus Hydantoin erhaltenen Allantoins mit aus Harnsäure dargestelltem ergab vollkommene Identität.

Aus α-Methylhydantoin entsteht in analoger Weise, aber ebenfalls nur unter Einhaltung gewisser Bedingungen, beim Erhitzen mit Brom und Harnstoff in Eisessiglsg. *β-Methylallantoin*:



α-Methylhydantoin. β-Methylallantoin.

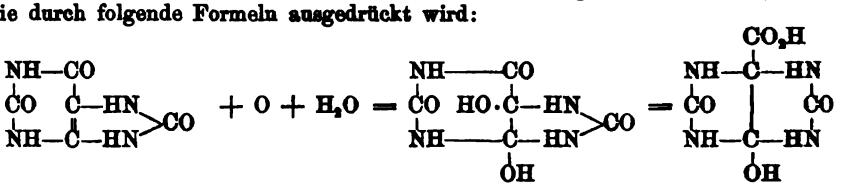
Der Vergleich mit einem aus Methylharnsäure gewonnenen Präparate ergab völlige Identität. Damit ist die Stellung der CH_3-Gruppen in den beiden Methylallantoinen, wie E. Fischer sie annimmt, bewiesen und weiterhin auch der Verlauf der Reduktion des β-Methylallantoins mit HJ klargestellt:



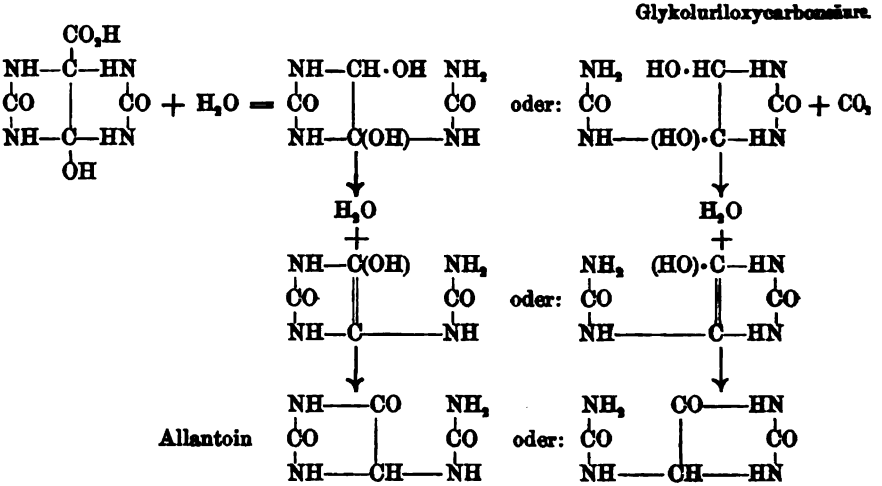
β-Methylallantoin. α-Methylhydantoin.

(Liebigs Ann. **333**. 101—41. 19/6. [4/3.] Hannover. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) Helle.

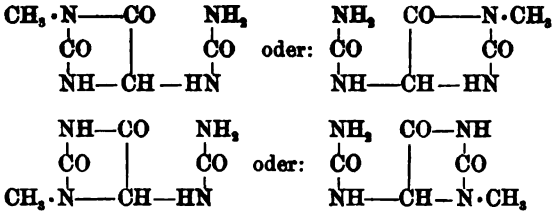
Robert Behrend, *Über die Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung.* Unter Berücksichtigung des gesamten vorliegenden Materials kann man sich von dem Verlaufe der Oxydation der *Harnsäure* in alkal. Lsg. eine Vorstellung machen, die durch folgende Formeln ausgedrückt wird:



Glykoluriloxycarbonsäure.



Allantoin



Wie ein Blick auf die Formeln der Methylallantoine zeigt, wird die Entstehung des β-Methylallantoins aus 1- und 7-Methylharnsäure und diejenige des α-Methylallantoins aus 3- und 9-Methylharnsäure auf diese Weise begreiflich.

Von den im vorliegenden Falle angenommenen Zwischenprodd. hat sich indessen trotz vielfacher Bemühungen keines isolieren lassen. Daſs aber ein solches Zwischenprod. und nicht fertiges Allantoin in der Lsg. vorhanden ist, welche man bei der Oxydation der in Alkali gel. Harnsäure mit 5%ig. $KMnO_4$-Lsg. erhält, läſst sich mit Sicherheit erweisen. Allantoin ist aber nicht das einzige Prod., das bei der Oxydation der Harnsäure mit $KMnO_4$ entsteht; daneben bildet sich stets uroxansaures Kalium oder vielmehr eine Verb., welche beim Erwärmen mit einem groſsen Überschusse an KOH in uroxansaures Kalium übergeht.

Nach den Versuchen des Vfs. ist die Ausbeute an Allantoin innerhalb weiter Grenzen wenig abhängig von der Konzentration des Alkalis und dem Verhältnis seiner Menge zu der der Harnsäure; auſserdem ist es ziemlich gleichgültig, ob die Oxydation nahe bei 0° oder bei 20—30° verläuft; ja selbst bei 70—75° entsteht noch viel Allantoin. Indessen darf die alkal. Lsg. nicht allzulange stehen bleiben.

Dagegen wird die Ausbeute an uroxansaurem K in um so höherem Maſse durch überschüssiges Alkali beeinfluſst; mit zunehmendem Überschusse an KOH wächst die Ausbeute, bis man bei Anwendung von 5—6 Mol. KOH auf 1 Mol. Harnsäure etwa 23—24% der theoretisch möglichen Menge an uroxansaurem Salze erhält. Weitere Vermehrung des Alkalis auf 9 Mol. ist dann ohne Einfluſs.

Der Verlauf der Oxydation selbst ist durch die Menge des vorhandenen Alkalis nicht bedingt; es bildet sich, einerlei ob der Überschuſs groſs oder klein ist, ein Körper, welcher erst beim Erwärmen mit stark überschüssigem Alkali in uroxansaures K übergeht, der aber in anderer, noch nicht ermittelter Weise verändert wird, wenn es an Alkali fehlt. Durch längeres Erwärmen auf 30—40° nach der Oxydation gelingt es zuweilen, auch in schwächer alkal. Lsg. mehr oder weniger uroxansaures K zu erhalten. Ersatz des KOH durch NaOH ändert die maximalen Ausbeuten nicht, nur wird bei Anwendung von 3 Mol. NaOH eine kleine Menge Na-Uroxanat gebildet.

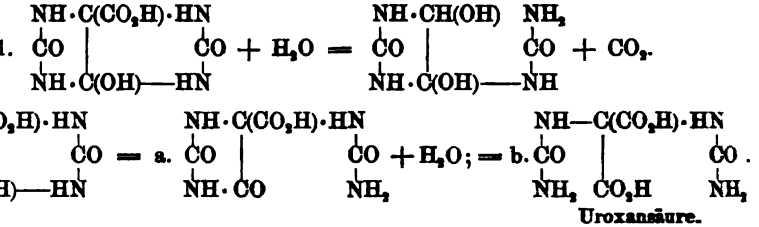
In der ursprünglichen Oxydationslsg. kann das uroxansaure K ebenso wenig wie das Allantoin fertig gebildet sein, denn das Salz verträgt selbst viele Stunden lang fortgesetztes Erhitzen auf 70—75° ohne merkliche Veränderung; eine vollständige Zers. des fertigen Salzes während des Eindampfens ist daher ausgeschlossen. Selbst in neutraler Lsg. läſst sich die Salzlsg. ohne groſsen Verlust eindampfen.

Es liegt nun nahe, anzunehmen, daſs die oxydierte Harnsäurelösung nach der Trennung vom Braunstein ein einheitliches Oxydationsprod. enthält, das beim Ansäuern mit Essigsäure Allantoin, beim Eindampfen mit stark überschüssigem Alkali aber uroxansaures Salz und endlich beim Eindampfen in weniger stark alkal. Lsg. in andere, noch unbekannte Prodd. übergeführt wird, u. zwar dürfte es wahrscheinlicher sein, daſs sofort nach der Oxydation das primäre Prod. nach zwei verschiedenen Richtungen hin verändert wird.

Die Konstitution der Uroxansäure ist noch nicht bestimmt festgestellt, jedoch

ist sie wohl mit Sicherheit als Diureïdomalonsäure, $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C(CO_2H)_2NH\cdot CO\cdot NH_2$, anzusprechen.

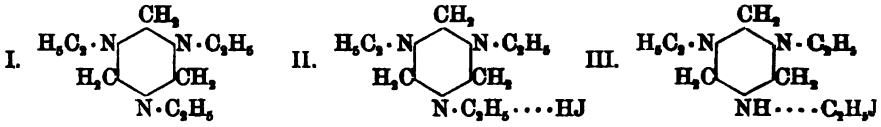
Die Oxydation der Harnsäure verläuft also wahrscheinlich in der Weise, daſs die zunächst gebildete Glykoluriloxycarbonsäure nach zwei Richtungen hin verändert wird:



Uroxansäure.

Die unter 1. und 2a. formulierten Körper dürften in der Lsg. der oxydierten Harnsäure nach dem Abfiltrieren des Braunsteins vorhanden sein; der erstere liefert beim Ansäuern, wie vorher erörtert, Allantoin, der letztere wird beim Erwärmen mit KOH zu Uroxansäure (2b.) aufgespalten. (LIEBIGs Ann. **333**. 141—60. 19/6. [4/3.] Hannover. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) HELLE.

Alfred Einhorn und **August Prettner**, *Über anormale Salzbildung bei den Trialkyltrimethylentriaminen*. In einer vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 2942; C. **1902**. II. 1036) haben die Vff. angegeben, daſs das *Triäthyltrimethylentriamin* (I.) mit einem Mol. HJ ein normales, jodwasserstoffsaures Salz gibt, welches beim Erhitzen etwa 10% eines isomeren Jodhydrats liefert, das sich wie ein quartäres Ammoniumjodid verhält. — Beide Salze bildeten sich auch aus dem Jodmethylat des Triäthyltrimethylentriamins, das normale Salz beim freiwilligen Verdunsten einer k. alkoh. Lsg. des genannten Jodmethylats, das quartäre Salz nach vorherigem Kochen dieser Lsg. Beide Salze unterscheiden sich durch ihr Verhalten zu kohlensauren u. ätzenden Alkalien; während aus dem normalen Salz



mit diesen Reagenzien die freie Base wieder vollständig abgeschieden wird, bleibt das quartäre Salz bei der Behandlung mit Pottasche gänzlich unverändert, bei der Einw. von Kalilauge nur bei guter Kühlung; kühlt man nicht, so wirkt KOH zers. auf das quartäre Salz unter B. eines Öls, welches die Ammoniumbase u. Triäthyltrimethylentriamin enthält. Das gleiche scheint auch bei der Behandlung des quartären Salzes mit Silberoxyd der Fall zu sein; die Ammoniumbase konnte zwar nicht in kristallisiertem Zustande isoliert werden, gleichwohl konnte der Beweis für ihre Existenz durch Regenerierung des quartären Jodids aus ihrer mit Ag_2O entjodeten wss. Lsg. erbracht werden. — Den beiden Jodhydraten entsprechen Salze anderer SS., z. B. der HBr, Pikrinsäure. Auf direktem Wege liefert die Base ein bromwasserstoffsaures Salz, ein Mono- und Dipikrat, die verschieden sind von den isomeren Salzen, welche sich aus dem quartären Jodhydrat mit AgBr, resp. Pikrinsäure gewinnen lassen. Hauptsächlich in der B. des dem anormalen Jodid entsprechenden Pikrats erblicken die Vff. einen deutlichen Beweis für die quartäre Natur dieser Salze, da durch zahlreiche Beobachtungen festgestellt ist, daſs Pikrinsäure auf quartäre Ammoniumjodide unter Abspaltung von HJ u. B. von Pikraten

einzuwirken vermag. Das normale Jodhydrat der Base wird durch Pikrinsäure vollkommen gespalten; dieser Zerfall der normalen Salze wird auch durch Platinchlorid bewirkt. Ein weiterer Unterschied beider Salztypen besteht darin, daſs das quartäre Salz mit Jodoform ein Additionsprod. liefert, das normale aber nicht. — Bezüglich der Konstitution der beiden Jodhydrate stellen die Vff. unter Zugrundelegung der empirischen Zus. beider Verbb. zunächst drei Möglichkeiten zur Diskussion, die auf rein strukturchemische Verschiedenheiten hindeuten. Keine dieser Möglichkeiten hat jedoch besondere Wahrscheinlichkeiten für sich. Vielleicht, glauben die Vff., daſs die vorliegenden komplizierten Verhältnisse sich am besten im Lichte der Wernerschen Anschauungen (Liebigs Ann. **322**. 261; C. **1901**. II. 844) erklären lassen. Für das normale Salz kommt nach dieser Theorie die Hydroniumform (Formel II.) u. für das quartäre Salz die Carboniumform (Formel III.) in Betracht. — Die gleichen Verhältnisse finden sich auch beim Trimethyltrimethylentriamin.

Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Triäthyltrimethylentriamins* (I.) wurde Äthylamin mit Eis versetzt und unter Kühlung in Formaldehydlsg. von ca. 40% eingetragen. Kp. 196—198°. — Über die Gewinnung des *normalen Jodhydrats* vom F. 121°, $C_9H_{21}N_3 \cdot HJ$, haben die Vff. bereits berichtet; ll. in W. mit schwach alkal. Rk.; zers. sich mit A. beim längeren Kochen unter B. eines Öles, mit Pikrinsäure oder verd. HCl schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit Platinchlorid scheint, entgegen der Behauptung von Kolotow (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **27**. 231), ebenfalls Zers. unter B. von Äthylaminplatinat stattzufinden. — *Bromhydrat*, Nadeln aus absolutem A., F. 123° unter Zers. — *Monopikrat*, $(CH_2NC_2H_5)_3 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$. B. durch Vereinigung der äth. Lsgg. der Komponenten; hellgelbe Nadeln; F. 65° nach vorherigem Sintern; ll. in Aceton u. Essigester, wl. in A. u. Ä. — *Dipikrat*, $(CH_2NC_2H_5)_3 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$. B. durch Zusatz von Triäthyltrimethylentriamin zur dimolekularen Menge Pikrinsäure in äth. Lsg., sowie durch Eintragen der Base in wss. Pikrinsäurelsg., nicht aber beim umgekehrten Verf. — *Jodmethylat des Triäthyltrimethylentriamins*, $(CH_2NC_2H_5)_3CH_3J$, bildet sich beim portionenweisen Zusatz von Jodmethyl zu einer gekühlten äth. Lsg. der Base; weiſses, zerfließliches Pulver vom F. 98—99°; ll. in W., Chlf. und A.

Anormale Salze des Triäthyltrimethylentriamins. Das *Jodhydrat*, $C_9H_{21}N_3 \cdot HJ$, vom F. 199—200° bildet sich beim Erhitzen des normalen Jodhydrats auf 80—90° oder in besserer Ausbeute beim Kochen des oben erwähnten Jodmethylats mit A.; dreieckige Blättchen; schm. ohne Zers.; ll. in W., Chlf. und A.; reagiert in wss. Lsg. neutral, die Lsg. ist beim Erhitzen beständig; das Verhalten des Salzes zu Pottasche, KOH und Ag_2O ist bereits im theoretischen Teil erwähnt worden. — *Jodoformverbindung des Triäthyltrimethylentriamins*, $(CH_2NC_2H_5)_3HJ \cdot CHJ_3$. B. durch Zusammengieſsen warmer, methylalkoh. Lsgg. des Jodhydrats vom F. 199° und von Jodoform; Nadeln aus Chlf., F. 133—134°. — *Anormales Bromhydrat*, $C_9H_{22}N_3Br$, entsteht durch Schütteln der wss. Lsg. des anormalen Jodhydrats mit AgBr; hexagonale Tafeln aus A. — Essigäther; F. 182°. — *Anormales Chloroplatinat*, $(CH_2NC_2H_5)_3 \cdot H_2PtCl_6$, bildet sich durch Zusatz von Platinchlorid zu einer wss. Lsg. des dem Jodhydrat vom F. 199—200° entsprechenden salzsauren Salzes; rhombische Nadeln aus W. oder verd. A., zers. sich bei 215°. — *Monopikrat*, $C_{15}H_{24}O_7N_6$, durch Zusatz von Pikrinsäurelsg. zur wss. Lsg. des Jodhydrats (F. 199°); gelbe Nadeln aus absol. A., F. 108°.

Beim *Trimethyltrimethylentriamin* finden sich die eigentümlichen, bei der Äthylverb. zuerst beobachteten Verhältnisse wieder. *Jodmethylat*, $(CH_2NCH_3)_3 \cdot CH_2J$, entsteht beim Zusatz der molekularen Menge Jodmethyl zur äth. Lsg. der Base unter Kühlung; es ist sehr hygroskopisch und zers. sich an der Luft. Säuert man eine alkoh. Lsg. des Trimethyltrimethylentriamins mit wss. HJ an und dunstet ein, so hinterbleibt ein *jodwasserstoffsaures Salz*, $C_6H_{16}N_3J$, vom F. 116° unter Zers. —

Erwärmt man das Jodhydrat im Ölbade auf 110—135°, so erhält man ein Salz vom F. 150—152°, welches jedoch nicht einheitlich ist, sondern ein Gemenge eines *isomeren Trimethyltrimethylentriaminjodhydrats* mit wenig jodwasserstoffsaurem Trimethylamin darstellt. Ähnliche Ergebnisse werden beim Kochen des oben beschriebenen Jodmethylats in alkoh. Lsg. erzielt. Die Trennung kann vorteilhaft mit Hilfe der Jodoformadditionsprodd. geschehen. Gießt man eine h. alkoh. Lsg. des Salzes vom F. 150—152° in eine alkoh. Jodoformlsg. ein, so fällt sofort das *Additionsprodukt von jodwasserstoffsaurem Trimethylamin und Jodoform*, $N(CH_3)_3HJ \cdot CHJ_3$ — hellgelbe Nadeln aus Chlf., F. 200° —, aus, während das *Additionsprodukt des isomeren, jodwasserstoffsauren Trimethyltrimethylentriamins u. Jodoform*, $C_7H_{17}N_3J_6$, erst beim Erkalten des Filtrats auskristallisiert; Nadeln vom F. 125°; wird durch Schütteln mit W. und Ä. in Jodoform und *jodwasserstoffsaures Trimethyltrimethylentriamin*, F. 166°, gespalten; sechsseitige Tafeln; l. in A. u. Chlf. Kühlt man eine wss. Lsg. des Salzes auf —16° ab, so scheidet es sich in festem Zustande ab, wird aber schon beim Herausnehmen fl.; als dieses Öl in Chlf. aufgenommen und das Lösungsmittel verdunstet wurde, hinterblieb das Salz wieder unverändert im festen Zustande. — Pikrat des Trimethyltrimethylentriamins, $C_{12}H_9O_7N_6$. B. durch Zusatz von wss. Pikrinsäure zur Lsg. des Jodhydrats (F. 166°); F. 159—160°. — *Jodmethylat des Hexamethylentetramins*, $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3J$. B. durch mehrtägiges Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Hexamethylentetramin in alkoh. Lsg.; Nadeln aus A. vom F. 204°; liefert durch Vereinigung mit h. Pikrinsäurelsg. *Hexamethylentetraminmethylpikrat*, $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3OC_6H_2(NO_2)_3$, gelbe Nadeln vom F. 215°. (LIEBIGs Ann. **334**. 210—33. 21/6. [10/5.] München. Lab. der kgl. Akademie der Wissenschaften.)
HÖNIGSBERGER.

W. Lougouinine, *Über die latente Verdampfungswärme des Anilins*. Vf. wendet sich gegen einen von KURILOFF (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**. Heft 8) ihm gemachten Vorwurf, daß er die latente Verdampfungswärme des Anilins mit $2^1/_2$% zu niedrig gefunden habe. Der Fehler sollte daher rühren, daß Vf. die schlechte Wärmeleitung des im Kühler des Kalorimeters kondensierten Anilins nicht in Rechnung gezogen habe. Vf. teilt nun eine Reihe von Experimentaldaten mit, in welchen er, trotz besonderer Berücksichtigung obenerwähnter vermeintlichen Fehlerquelle, zu der früher von ihm gefundenen Zahl 104,04 gelangt. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **36**. 672—79. 20/7.)
DAUGE.

G. Schultz, G. Rohde und **E. Bosch**, *Zur Kenntnis des Äthylbenzylanilins*. Vff. beschreiben die Darst. einer Anzahl der bisher in der Literatur noch wenig bekannten Derivate des Äthylbenzylanilins. Letzteres, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5)$, bildet ein gelblich gefärbtes Öl von starkem Lichtbrechungsvermögen; Kp_{22}. 185,5 bis 186,5°, Kp_{760}. 275—298° unter teilweiser Zers., $D^{16,5}$. 1,034. Es ist l. in der $5^1/_2$fachen Menge A. und läßt sich mit den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischen. Sowohl mit HCl und H_2SO_4 (vgl. P. FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 588; C. **89**. I. 471) als auch mit Weinsäure und Oxalsäure bildet es ölige Salze; gut charakterisierte Doppelsalze konnten nicht erhalten werden. Pikrat, $C_{21}H_{20}O_7N_4$, Säulen, F. 116—117°, leicht zers. schon beim Umkristallisieren aus A. — Jodmethylat, $C_{16}H_{20}NJ$, weiße Prismen (aus A.), F. 140,5° unter Braunfärbung. — Die Darst. des *p-Nitrosoäthylbenzylanilins*, $ON \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5)$, ist derjenigen des p-Nitrosodimethylanilins analog, doch ist es vorteilhaft, in alkoh. Lsg. zu arbeiten und die Temperatur beim Eintragen der $NaNO_2$-Lsg. nicht über 0° steigen zu lassen. Es bildet stahlblaue, plattenförmige Kristalle vom F. 61—62° und ist in seinen Rkk. dem p-Nitrosodimethylanilin vollkommen analog. Beim Kochen mit konz. HCl findet Abspaltung von Benzaldehyd statt.

HCl-Salz, $C_{15}H_{16}ON_2$,HCl, gelbe Blättchen (aus A. + Ä.), F. 116° unter Zers.; wird schon durch H_2O in HCl und p-Nitrobase gespalten.

Nitroderivate des Äthylbenzylanilins. A. Am Benzylkern nitrierte Äthylbenzylaniline. Während GNEHM u. SCHEUTZ (J. f. pr. Chem. [2] **63**. 426; C. **1901**. II. 217) das durch Nitrierung des Äthylbenzylanilins nach der von GROLL (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 198) für das Dimethylanilin angewendeten Methode erhaltene Prod. als p-Nitroäthylbenzylanilin ansprechen, haben Vff. festgestellt, daſs beim Nitrieren nach der GROLLschen Methode zwei Mononitrokörper entstehen, und zwar als Hauptprod. *m-Nitrobenzyläthylanilin*, $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, als Nebenprod. in geringen Mengen *p-Nitrobenzyläthylanilin*. Ersteres bildet hell rotbraune Prismen (aus A.) vom F. 69°; sll. in Chlf. und Bzl., zl. in A. und Ä., unl. in Lg. und PAe. HCl-Salz, $C_{15}H_{16}O_2N_2$,HCl, schneeweiſse Prismen (aus Chlf.), F. 186°. — Pikrat, $C_{21}H_{19}O_9N_5$, Säulen (aus Chlf. + Lg.), F. 131°. Die oxydative Spaltung dieses Mononitrobenzyläthylanilins, das auch durch Synthese aus Monoäthylanilin und m-Nitrobenzylchlorid (Darst. des letzteren vgl. GABRIEL u. BORGMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**. 2064) entsteht, ergab m-Nitrobenzoesäure. — Das bei obiger Rk. als Nebenprod. isolierte p-Nitrobenzyläthylanilin stimmt mit dem aus Monoäthylanilin u. p-Nitrobenzylchlorid erhaltenen Prod. völlig überein; gelbe Rhomben (aus A.), F. 67°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ungefähr die gleichen wie beim m-Nitrobenzyläthylanilin. — In analoger Weise wie die vorigen Nitroverbb. wurde durch Kondensation von Monoäthylanilin mit o-Nitrobenzylchlorid *o-Nitrobenzyläthylanilin* erhalten; hellbraune, rhombenförmige Kristalle vom F. 66° und von gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie m- u. p-Nitrobenzyläthylanilin. — HCl-Salz, weiſs, F. ca. 158°, mit H_2O sofortige Spaltung. — Pt-Salz, orangefarbener Nd. (F. 116—117° unter Zers.), der mit A. oder W. in seine Komponenten zerfällt.

B. Im Anilinrest nitrierte Äthylbenzylaniline. 1. Vff. haben versucht, das Brom im Bromnitrobenzol durch die Äthylbenzylamingruppe zu ersetzen und hierbei die Richtigkeit der von SCHÖPFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**. 903 u. 3281) und später von P. JULIUS (Chem.-Ztg. **25**. 182) aufgestellten Regeln bestätigen können. Ein positives Resultat wurde nur bei Einwirkung von Äthylbenzylamin auf o-Bromnitrobenzol erzielt, während bei Anwendung von m- und p-Bromnitrobenzol die ganze Menge des letzteren unverändert zurückgewonnen wurde. Erhitzt man 2 Mol. Äthylbenzylamin mit 1 Mol. o-Nitrobrombzl. und A. im Einschmelzrohr 5 Stunden lang auf 150°, macht mittels NaOH alkalisch und treibt das überschüssige Äthylbenzylamin im Wasserdampfstrom über, so läſst sich aus dem öligen Rückstand *o-Nitroäthylbenzylanilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, als hell rotbraunes Öl isolieren. — Pt-Salz, mkr. Kristalle (aus A.), F. 176,5° unter Zers., swl. in A.; wird durch W. und A. nicht gespalten, woraus folgt, daſs der basische Charakter des Äthylbenzylanilins durch Eintritt einer o-ständigen Nitrogruppe in den Benzylrest mehr geschwächt wird, als beim Eintritt in den Anilinrest.

2. Mannigfache Verss., den Aminowasserstoff in m- u. p-Nitroäthylanilin durch die Benzylgruppe oder den Aminowasserstoff in den drei isomeren Nitrobenzylanilinen durch die Äthylgruppe zu ersetzen, verliefen negativ. Auch wollte es nicht gelingen, durch Oxydation des p-Nitrosoäthylbenzylanilins mittels $KMnO_4$ in saurer Lsg., Bleisuperoxyd, Kaliumpersulfat, H_2O_2, $FeCl_3$, HNO_2 u. a. zu p-Nitroäthylbenzylanilin zu gelangen. Gibt man zu einer Eg.-Lsg. des p-Nitroäthylbenzylanilins die berechnete Menge verd. HNO_3, so findet neben Oxydation auch Nitrierung statt unter B. von *Dinitroäthylbenzylanilin*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$, das auch durch Nitrierung des Äthylbenzylanilins, in wenig Eg. gelöst, mittels rauchender HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur entsteht. Es bildet dunkelgelbe Rhomben (aus A.) vom F. 71°, und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln etwas schwerer l. als die oben erwähnten Mononitroderivate des Äthylbenzylanilins. Der basische

Charakter ist bei dieser Verb. vollkommen verschwunden. — Nitriert man Äthylbenzylanilin mit rauchender HNO_3 in der 30fachen Menge Eg. nach dem Verf. von MATZUDAIRA (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 1613) u. destilliert den Eg. im Wasserdampfstrom ab, so erhält man aus dem öligen Rückstand *p-Nitroäthylbenzylanilin*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; dunkelgelbe Kristalle mit blauem Flächenschimmer (aus A.), F. 63°; zeigt analog dem p-Nitrodibenzylanilin keine basischen Eigenschaften mehr.

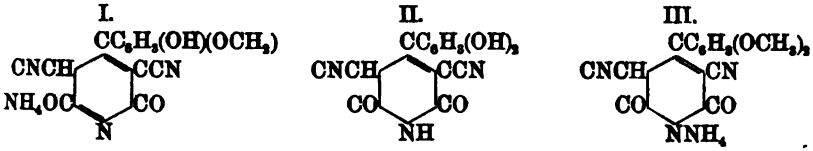
Vff. ist es nicht gelungen, durch Reduktion der im Benzylrest nitrierten Mononitrokörper nach dem Verf. des DRP. Nr. 56908 Aminoverbb. darzustellen, aber auch mittels anderer Reduktionsmittel (sowohl saurer als auch alkal. oder neutraler) war eine Spaltung nicht zu vermeiden. Sie sind daher zur Überzeugung gekommen, daſs die Reduktion der am Benzylrest nitrierten Äthylbenzylaniline ohne Spaltung nicht auszuführen ist. Bezüglich der Einzelheiten dieser Versa. sei auf das Original verwiesen. Behufs Reduktion des p-Nitrosoäthylbenzylanilins empfiehlt es sich, verd. (16%ig.) H_2SO_4 und Zinkstaub zu verwenden. Das so erhaltene *p-Aminoäthylbenzylanilin*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, stellt ein fast farbloses, dickes Öl vor (Kp_{21}. 225°), das sich an der Luft leicht unter Braunfärbung oxydiert. Setzt man zur Lsg. des HCl-Salzes dieser p-Aminobase H_2S und einige Tropfen $FeCl_3$-Lsg., so findet Blaufärbung statt unter B. eines dem *Methylenblau* analog zusammengesetzten Thiazinfarbstoffs. — HCl-Salz, weiſser, sehr hygroskopischer Nd. — Oxalat, $C_{17}H_{20}O_4N_2$, weiſse Nadeln (aus sd. W.), F. 168—169° (aus A.). — Benzoylverb., $C_{23}H_{22}ON_2$, Nadeln, F. 131,5°. — Acetylverb., $C_{17}H_{20}ON_2$, Nadeln (aus A.), F. 111°. — Mit Phenylsenföl gibt die Base einen derbkristallisierten *Äthylbenzylanilinophenylthioharnstoff* vom F. 149°. — Durch Kuppelung des Diazoniumchlorids des p-Aminoäthylbenzylanilins mit alkal. β-Naphtollsg. entsteht ein *Azofarbstoff*; schwarze, grünschimmernde Kristalle (aus Aceton oder Essigsäureäthylester) vom F. 135,5°. (LIEBIGS Ann. **334**. 235—64. 8/7. [12/5.] München. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) VOLLAND.

Galeazzo Piccinini, *Kondensation des Cyanessigesters mit einigen aromatischen Dioxyaldehyden.* II. Mitteilung. Im Anschluſs an die Unters. über die Kondensation des *Piperonals* (vgl. Vf., Atti della R. Accad. delle scienze di Torino **39**; C. **1904**. I. 878) hat Vf. auch *Protokatechualdehyd*, *Vanillin* und *Veratrumaldehyd* mit Cyanessigester und NH_3 kondensiert. Dabei entstehen ebenfalls, allerdings in schlechterer Ausbeute als in den vorhergehenden Fällen, *γ-substituierte Dicyanglutakonimide*. Bei dem Protokatechualdehyd wurde hierbei zum ersten Male das Auftreten des NH_4-Salzes in zwei Modifikationen beobachtet, wahrscheinlich wird bei den anderen Aldehyden mit weniger starkem negativen Charakter als der Protokatechualdehyd nur die stabilere Form der Salze beständig sein; die Konstitution der Isomeren bedarf noch der Aufklärung. Die Ggw. freier, nicht ätherifizierter Hydroxyle in p- u. m,p-Stellung scheint auf die Kondensation zu Dicyanglutakonimiden störend einzuwirken.

Experimenteller Teil. I. Vanillin. Zu 7,5 g Vanillin in 11,3 g Cyanessigester fügt man 15 ccm 23% NH_3. Nach 24 Stdn. wird der in A. unl. Rückstand zwei- bis dreimal mit sd. W. ausgezogen. Aus W. Kristalle (Ausbeute 1,25 g) vom NH_4-Salz des *γ-Methoxyphenyldicyanglutakonimids*, $C_{14}H_{12}O_4N_4 + 2^1/_2H_2O$ (Formel I.), im Vakuum u. über H_2SO_4 in das Salz $C_{14}H_{12}O_4N_4 + H_2O$ übergehend, bereits bei 115—120° NH_3 entwickelnd, bei 250° sich bräunend. Die wss., auch beim Kochen beständige Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ zuerst grünlich, alsdann fällt das Fe-Salz aus. Das Ag-Salz bildet einen durchscheinenden gelatinösen, das Pb-Salz einen gelben, käsigen Nd. Die Löslichkeit des NH_4-Salzes in W. beträgt bei 14° 1 : 860, bei 65° 1 : 185; in W. suspendiert, färbt es sich bei Ggw. von Brom-

dämpfen rot, auf Zusatz von 1—2 Tropfen konz. NH_3 grün und dann wieder tiefrot. Neben dem NH_4-Salz entsteht in einer Ausbeute von 8,5 g das ungesättigte *m-Methoxy-p-oxybensalcyanacetamid*, $(CH_3O)(OH)C_6H_3CH:C(CN)CONH_2$, aus 60%ig. A. gelbe Kristalle, F. 210—210,5°, das mit Kalkw. bereits in der Kälte NH_3 entwickelt und mit überschüssigem Barytw. gekocht, sich unter Entw. von 2 Mol. NH_3 in *Vanillin* und *Malonsäure* zers. Eben dieses ungesättigte Amid (Ausbeute 9,5 g) und das obige NH_4-Salz (0,9 g) entstehen auch bei der Kondensation von 7,5 g Vanillin mit 8,4 g Cyanacetamid und 15 ccm 20%ig. NH_3.

II. Protokatechualdehyd. Zu einer Lsg. von 10 g Aldehyd in 16,4 g Cyanessigester fügt man 17 ccm 22%ig. NH_3. Dabei entsteht das NH_4-Salz des *γ-Dioxyphenyl-ββ'-dicyanglutakonimids* (Formel II.) in zwei Modifikationen, von denen



die *β*-Form überwiegt. Das *α*-Salz, $C_{13}H_{10}O_4N_4 + H_2O$, bildet farblose, feine Nadeln; Löslichkeit des wasserfreien Salzes bei 24° 1:424; liefert mit Bleiacetat ein gelatinöses, gelbes Salz, aus dem durch Zers. mit H_2S die freie Base, weiße, glänzende Kristalle, bei 250° sich bräunend, erhalten wurde. *α*-NH_4-Salz reduziert in der Kälte ammoniakal. $AgNO_3$ und färbt $FeCl_3$ grün. Das *β*-NH_4-Salz, $C_{13}H_{10}O_4N_4 + H_2O$, lange, farblose Prismen, verliert sein Kristallw. schwerer bei 100° als das *α*-Salz und geht in dieses bei ¼stündigem Kochen in wss. Lsg. über; Löslichkeit desselben bei 15,5° 1:589. Färbt sich mit $FeCl_3$ und reduziert auch etwas Lsgg. von Merkurosalzen. Beide Formen zeigen gegen Lakmus deutlich saure Rk. Ba-Salz, $(C_{13}H_9O_4N_4)_2Ba + 4H_2O$, aus W. weiße Nadeln, bei 130° wasserfrei. Neben den NH_4-Salzen entsteht das ungesättigte *Dioxybensalcyanacetamid*, $C_6H_3(OH)_2^{3,4}CH:C(CN)CONH_2$, aus W. oder A. gelbe Kristalle, bei 210° sich bräunend, bei 232° schm. unter Zers., l. in sd. W. und A.; die wss. gegen Lakmus saure Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ grün, reduziert ammoniakal. $AgNO_3$, fällt mit Bleiacetat ein gelatinöses Pb-Salz, färbt sich mit Alkalien rot und entwickelt mit Kalkw. bereits in der Kälte, mit Magnesiamilch beim Kochen NH_3. Eben dieses Amid entsteht auch bei der Kondensation von *Protokatechualdehyd* (10 g) mit *Cyanacetamid* (12—15 ccm) bei Ggw. von 12—15 ccm 23%ig. wss. NH_3 ohne gleichzeitige B. des obigen NH_4-Salzes.

III. Veratrumaldehyd. 10 g des Aldehyds, F. 42—43°, wurden in 13,6 g Cyanessigester gel., mit 16 ccm 23%ig. NH_3 stehen gelassen. *NH_4-Salz des γ-Dimethoxyphenyl-ββ'-dicyanglutakonimids*, $C_{15}H_{14}O_4N_4 + 2^1/_2H_2O$ (Formel III.), aus 72%ig. Alkohol glänzende, weiße Prismen, bei 100° wasserfrei, bei 280—290° sich bräunend, ll. in verd. A., fast unl. in Ä. u. Aceton; die wss. schwach sauren Lsgg. geben mit $AgNO_3$ und Bleiacetat Ndd. Neben dem NH_4-Salz (7 g) wurden isoliert a) *3,4-Dimethoxyphenyl-α-cyanakrylsäureester*, $(CH_3O)_2C_6H_3CH:C(CN)CO_2C_2H_5$, durch Extraktion des Rk.-Prod. mit Ä. Aus 90%ig. A. lange, weiße Nadeln mit blauer Fluoreszenz, F. 156°, fast unl. in k., wl. in sd. W., l. in A., Aceton, Bzl., sll. in Chlf., und b) das gesättigte *3,4-Dimethoxybensylcyanacetamid*, $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH\cdot(CN)CONH_2$, durch nachherige Extraktion des in Ä. unl. Rk.-Prod. mit Aceton. Aus W. dünne, weiße Nadeln, F. 173°, l. in sd. W. und A., wl. in Chlf. und Ä. Beim Kochen mit k. gesättigtem Barytw. im H_2O-Strom entwickeln sich 2 Mol. NH_3 unter B. der entsprechenden substituierten *Malonsäure*, F. etwa 80°. (Auszug aus Atti della R. Accad. delle scienze di Torino **39**. 19/6.* [Mai.] Turin. Chem.-pharmazeut. u. toxikolog. Univ.-Lab. 24 SS.; Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

A. Bühner, *Über Benzaminosulfosäure.* Bei dem Vers., Acetylbenzamid aus Benzamid mittels Acetanhydrid-H_2SO_4 darzustellen, resultiert ein S-haltiger Körper, welcher der Analyse nach aus 2 Mol. Benzamid und 1 Mol. H_2SO_4 unter Austritt von 1 Mol. H_2O entstanden ist. Die Verb. ist das Benzamidsalz der *Benzaminosulfosäure*, das schon durch W. in seine Bestandteile zerlegt wird. Wegen ihrer Zersetzlichkeit in freiem Zustande läßt sich die S. nicht rein erhalten; dagegen ist sie in ihren Salzen, auch in Lsg., ganz beständig. Sie zeigt große Tendenz zur B. basischer Salze. Die deshalb für die S. angenommene Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot SO_3H$ wird dadurch bestätigt, daß die S., resp. ihr Benzamidsalz, durch alkoh. KOH in alkylschwefelsaures K und Benzamid zerlegt wird, u. beim Erhitzen des Anilinsalzes der S. mit Anilin auf 150—160° *Benzanilid* und *Phenylsulfaminsäure* entstehen. Letztere Rk. verläuft in zwei Phasen: es entsteht neben Benzanilid zunächst Aminosulfosäure, die unter den Reaktionsbedingungen mit Anilin unter B. von phenylsulfaminsaurem Ammonium reagiert:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot NHSO_3H, NH_2 \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + NH_2 \cdot SO_3H, NH_2 \cdot C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \cdot NHSO_3 \cdot NH_4.$$

Andere Säureamide, wie z. B. Acetanilid, liefern analoge Sulfosäuren.

Benzaminosulfosaures Benzamid. B. Man trägt 10 g Benzamid in ein auf Zimmertemperatur abgekühltes Gemisch von 30 g Acetanhydrid u. 4 g reiner konz. H_2SO_4 ohne Kühlung ein; anfangs steigt die Temperatur, und aus der klaren Lsg. kristallisiert alsbald das Salz aus; F. 145—146°. In Eisw. ist die Substanz klar l., schon nach wenigen Sekunden kristallisiert jedoch Benzamid aus; schüttelt man dieses mit Essigester aus und versetzt die Lsg. mit $AgNO_3$ und dann vorsichtig mit NaOH, so scheidet sich das **basische** Silbersalz der Benzaminosulfosäure, $C_7H_6O_4NSAg_2$, in farblosen Blättchen aus. Das **neutrale** Silbersalz, $C_7H_6O_4NSAg$, wird erhalten, wenn man die wss. Lsg. der Benzaminosulfosäure mit Ag_2O gelinde erwärmt, bis die Lsg. neutral reagiert, mit Aceton versetzt, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockne bringt; die mit Aceton ausgelaugte Kristallmasse wird in h. W. gel., die Lsg. mit Aceton versetzt, filtriert und abermals im Vakuum eingedunstet; mattglänzende, ziemlich lichtbeständige Blättchen. Wird eine konz. wss. Lsg. der Benzaminosulfosäure, die durch Ausschütteln mit Essigester vom Benzamid befreit ist, mit Anilin in geringem Überschusse versetzt und im Vakuum eingedunstet, so erhält man das *Anilinsalz* der S. als blätterige M., F. gegen 120°. (LIEBIGs Ann. **333**. 283—88. 19/6. [22/3.] Straßburg. Chem. Lab. d. Univ.) HELLE.

A. Bühner, *Zur Alkylierung der Säureamide.* Läßt man auf ein Säureamid bei nicht zu hoher Temperatur Dimethylsulfat einwirken, so wird dieses glatt addiert unter B. des methylschwefelsauren Salzes eines Iminoäthers; man erhält so z. B. aus *Benzamid* das gut kristallisierende Salz des Benziminomethyläthers in einer Ausbeute von 90% der Theorie:

$$C_6H_5 \cdot C\lessdot^{O}_{NH_2} + CH_3 \cdot OSO_3 \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot C\lessdot^{O \cdot CH_3}_{NH_2 \cdot O \cdot SO_3 \cdot CH_3}.$$

Andere Säureamide verhalten sich analog; allerdings gelang es nicht immer, die Additionsprodd. in festem Zustande darzustellen und sie rein zu erhalten. Die Rk. ist am besten aufzufassen als eine Addition in 1,3-Stellung, wobei die Doppelbindung verschoben wird, und der Stickstoff aus der dreiwertigen in die fünfwertige Form übergeht; sie ist somit ein Analogon der bekannten Addition von Halogenalkylen an Thioharnstoff, die ebenfalls am besten als 1,3-Addition anzusehen ist, sowie der von KNORR untersuchten Fälle von 1,5-Addition beim Antipyrin und N-Methyl-γ-chinaldon.

Es liegt nahe, die bei der Alkylierung der Säureamide mittels Dimethylsulfat gemachten Erfahrungen auf die Einw. von Halogenalkyl auf die entsprechenden Metallverbb. zu übertragen.

Experimenteller Teil. Erhitzt man 12,1 g Benzamid mit 19 g Dimethylsulfat und 20 ccm trocknem Bzl. 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade und versetzt nach dem Erkalten vorsichtig mit absol. Ä., so kristallisiert der *methylschwefelsaure Benziminomethyläther* sofort aus; Nädelchen (aus absol. A. + Ä.), F. 108—111°. Das Salz ist sehr hygroskopisch, in W. sll. und gibt mit $BaCl_2$ keine Fällung. Mit NaOH wird der in SS. l. *Benziminomethyläther*, Kp_{14-15}. 95—97°, ausgefällt; Pikrat, F. 162°.

Methylbenzamid verhält sich analog dem Benzamid. Das Additionsprod. fällt aus der benzolischen Lsg. durch Ä. als dickes Öl, aus dem sich der methylierte Benziminomethyläther seiner Zersetzlichkeit wegen nicht rein darstellen läßt.

Aus Acetanilid (30 g) und frisch dest. Dimethylsulfat (30 g) in Bzl. (30 ccm) erhält man in gleicher Weise den *methylschwefelsauren Acetanilidomethyläther*, F. 80 bis 82° (unscharf); das Salz ist sehr hygroskopisch und wird durch W. fast augenblicklich in Methylacetat und Anilinmethylsulfat zerlegt. Zur Darst. des freien *Acetanilidomethyläthers* löst man das Methylsulfat in absol. Chlf. unter mäßigem Erwärmen, zers. mit trocknem Na_2CO_3 und destilliert schließlich das Chlf. ab; eigentümlich riechendes Öl, Kp_{12}. 81—82°. Liefert beim Erwärmen mit Anilin *Diphenyläthanamidin*, F. 131—132°.

Dimethylbenzamid, sowie Methylacetanilid liefern nur ölige, schwer zu untersuchende Prodd. Anthranil gibt beim Stehen mit Dimethylsulfat in der Kälte einen roten, kristallisierten Körper, der außerordentlich leicht zers. ist. (Liebigs Ann. **333**. 289—95. 19/6. [22/3.] Straßburg. Chem. Lab. d. Univ.) Helle.

Icilio Guareschi, *Umwandlung der β-Aminoamide in β-Ketonamide.* Das vom Vf. früher (Auszug aus Mem. d. R. Accad. d. Scienze di Torino II. **46**; C. **96**. I. 601) beschriebene *Aminobenzoylacetamid* (*β-Aminozimtamid*), $C_6H_5C(NH_2):CH\cdot CONH_2$, zers. sich beim Kochen mit W. glatt unter B. von NH_3 und *Benzoylacetamid*. Analog verhält sich das *Methylamidderivat*.

Experimenteller Teil. *β-Aminozimtamid* bildet farblose, glänzende Blättchen, l. in sd., swl. in k. W., l. in A. und Ä., sll. in Essigsäure, F. 164,5—165°; die neutrale wss. oder alkoh. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rosa, und eine ähnliche Färbung tritt auf Zusatz von KNO_2-Lsg. beim Ansäuern mit H_2SO_4 ein. Beim Kochen der wss. Lsg. des Aminoamids bis zum Aufhören der NH_3-Entw. entsteht das *Benzoylacetamid*, $C_6H_5COCH_2CONH_2$, lange, weiße Nadeln, F. 114—116°, [Obregia (Liebigs Ann. **266**. 332) F. 111—113°], l. in sd. W., fast unl. in Ä., l. in A. Färbt sich mit $FeCl_3$ blauviolett; entwickelt mit 15%ig. NaOH NH_3; die wss. Lsg. gibt mit HCl einen weißen, in überschüssiger S. l. Nd. Mit Bromw. bildet das Benzoylacetamid beim Erhitzen eine *Verb.*, aus A. glänzende Prismen, F. 180 bis 182°, fast unl. in W. — *β-Methylaminozimtmethylamid*, $C_6H_5C(NHCH_3):CHCO\cdot NHCH_3$. B. aus Benzoylessigester durch 20%ig. Methylamin neben *Benzoylacetmethylamid* (s. u.). Aus 60%ig. A. lange Nadeln, $C_{11}H_{14}ON_2$, F. 118—119°, l. in W.; färbt sich mit $FeCl_3$ violett u. mit Salpetrigsäuredämpfen rosa. Beim Kochen mit W. bis zum Aufhören der alkal. Rk. der Dämpfe entsteht unter Abspaltung von 1 Mol. Methylamin das *Benzoylacetmethylamid*, $C_6H_5COCH_2CONHCH_3$, glänzende Blättchen, F. 104—105°; färbt sich mit $FeCl_3$ violett. — Die Umwandlung von β-Aminoamiden in β-Ketonamide geht anscheinend allgemein gemäß der Gleichung:

$$RC(NHR'):CHCONHR' + H_2O = NH_2R' + RC(OH):CHCONHR' \longrightarrow RCOCH_2CONHR'$$

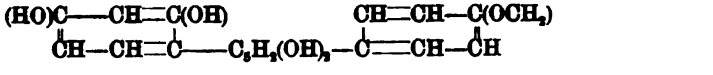
vor sich (R′ = H oder ein Alkylradikal). So liefert auch das *α-Aminoäthylidensuccinimid* (Atti R. Accad. Torino **31**; C. **97**. I. 283) beim Kochen mit W. oder besser mit HCl das *Acetylsuccinimid*. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino **39**. 15/5.* Turin. Univ. 8 SS.; Sep. v. Vf.) ROTH-Breslau.

M. Padoa, *Gleichgewichte zwischen Chlor- und Bromkampfer*. Vf. hat früher aus der Beeinflussung der Kristallisationsgeschwindigkeit von d-Br-Kampfer durch Zusatz von d-Cl-Kampfer geschlossen, daſs beide feste Lagg. bilden. Die daraufhin untersuchte Gefrierpunktskurve zeigt ein abnormes Verhalten: Zwischen 0 u. 5% Cl-Kampfer besitzt die Kurve ein schwaches, aber sicher nachgewiesenes Maximum, bei ca. 10% ein Minimum, um dann stärker anzusteigen. Ein ähnliches Verhalten ist für isomorphe Substanzen vorhergesagt, aber noch nicht gefunden worden. — Die sich ausscheidenden festen Lagg. haben eine der Mutterlsg. fast gleiche Zus. Im Punkte des Maximums und Minimums sind beide ganz gleich zusammengesetzt. — Die Verhältnisse komplizieren sich dadurch, daſs beide Substanzen in zwei Modifikationen vorkommen, die beim Cl-Kampfer am leichtesten isoliert werden können. Vf. bestimmt den Umwandlungspunkt aus Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit. Unterhalb 75,0° ist die monokline Modifikation stabil, von 75 bis 91—91,5° die monometrische, die sich aber bis 50° herunter darstellen läſst. Oberhalb 91° ist die amorphe Modifikation beständig: Vor dem Schmelzen wandeln sich die Kristalle in eine gelatinöse M. um. Der d-Cl-Kampfer ist also enantiotrop dimorph, der d-Br-Kampfer monotrop dimorph. Er hat in der Nähe von 45° einen zweiten, labilen F. der monometrischen Form. Also sind beide Substanzen vollständig isodimorph. Durch Zusatz von Br-Kampfer wird der Umwandlungspunkt von Cl-Kampfer ein wenig erhöht. Mischungen, die mehr als 40% Br-Kampfer enthalten, schmelzen ohne Umwandlung. Vf. legt die zweite Gefrierpunktskurve fest (mit monometrischem Cl-Kampfer) u. verfolgt sie bis unter den Umwandlungspunkt (labile Schmelzpunktskurve, die bei 45° in dem labilen F. des Br-Kampfers enden würde). Auch hier hat man beim Übergang des festen in den fl. Zustand nur minimale Konzentrationsänderungen. — Die Maxima der Umwandlungs- und Kristallisationsgeschwindigkeiten konnten nicht beobachtet werden. Den Gemischen kommen für beide Zahlen höhere Werte zu, als den Komponenten. — Bei 75,0° besitzt das System einen Tripelpunkt (fl., monokline und monometrische Kristalle: ca. 40% Br-Kampfer), der zugleich der Übergangspunkt von monotropen dimorphen Gemischen zu enantiotropen ist. Vf. hat ein von ROOZEBOOM vorausgesehenes System realisiert, das aufserdem nicht vorausgesehene labile Kurven besitzt. Man muſs annehmen, daſs bei isodimorphen Körpern jeder Form des einen eine labile oder stabile ähnliche Form des anderen existiert, und daſs sich beide im festen Zustande vollständig mischen. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 723—32. Bologna. Lab. f. allgem. Ch. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

M. Padoa, *Gleichgewichte zwischen Chlor- und Bromkampfer*. Vf. untersucht Gemische von l-Br-Kampfer u. d-Cl-Kampfer. Aus Gemischen, die weniger als 80% l-Br-Kampfer enthalten, kristallisiert die monokline Form mit geringer Geschwindigkeit aus der Lsg. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der monometrischen Form in die monokline ist in Gemischen, die mehr als 85% l-Br-Kampfer enthalten, erheblich u. nimmt mit steigender d-Cl-Kampfermenge ab. Enthalten die Gemische weniger als 85%, so kristallisieren die monometrischen Gemische mit einer erheblichen Zahl von Kristallisationskernen u. einer mäfsigen Geschwindigkeit, die der des reinen Cl-Kampfers gleich ist. Da alle monometrischen Mischkristalle glatt schmelzen, wird die Zus. beider Phasen fast gleich sein. Das ganze System ähnelt dem vorigen, enthält aber nicht die labilen Kurven. Das System enthält zwei

Tripelpunkte (Fl., monokline, an Br-Kampfer reiche Kristalle, feste monometrische Lsg. einerseits, feste monometrische Lsg. und an l-Br-Kampfer arme und reiche Kristalle). Eine racemische Verb. bilden beide Substanzen nicht, nur pseudoracemische Mischkristalle. Die 39,12% l-Br-Kampfer enthaltende inaktive Mischung ist oberhalb 53° homogen. An Stelle der optischen Antipoden können also verschiedene Halogenderivate treten. An Stelle des Cl und Br können auch andere Isomorphie hervorbringende Gruppen treten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13. II. 31—34. Bologna. Lab. f. allgem. Ch. Univ.) W. A. Roth-Berlin.

Franz v. Hemmelmayr, *Über das Ononin.* (III. Mitteilung.) Das *Ononetin* verdankt seine sauren Eigenschaften (cf. Monatshefte f. Chemie **24**. 132; C. **1903**. I. 1032) keiner OH-Gruppe, es bildet mit NH_3 nur ein unbeständiges Salz, das schon beim Stehen der Lsg. an der Luft NH_3 abspaltet; NH_3 scheint aber auch verändernd auf das Ononetin einzuwirken. Die Analyse, Methoxylbest. und Molekulargewichtsbest. in absol. Ä., in welchem es sich entgegen Hlasiwetz's Angaben reichlich löst, ergaben die Formel $C_{15}H_{16}O_5$ für Ononetin und die kleinere Formel $C_{26}H_{26}O_{11}$ für *Ononin* (s. Tabellen der Derivate im Original). Ononetin in Chlf.-Lsg. nimmt etwas mehr als 4 Atome Br in Chlf. auf, man erhält keine einheitlichen Prodd., teilweise tritt Substitution ein, teilweise scheint beim Umkristallisieren und beim Verdunsten des Chlf. Br wegzugehen, ähnlich wie es Hell u. Stockmayer und Hell und Bauer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 225—33; C. **1904**. I. 659) bei aromatischen Propenverbb. beobachtet haben. — *Formononetin* löst sich in verd. kalter Kalilauge, bisweilen aber nur in der Hitze und wird durch SS. unverändert daraus gefällt. Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. erhält man Anissäure, welche nicht aus β-Resorcylsäure entstanden sein kann, da diese unter gleichen Umständen in W. u. CO_2 verwandelt wird; weiter entstehen Kristalle vom F. 155° und 74°, welche vermutlich Zwischenprodd. darstellen. Kocht man es mit verd. HNO_3, filtriert und verreibt mit KOH, so erhält man über das ungelöst gebliebene K- und das Ag-Salz ein *Trinitrodioxybenzol* (F. 163°), welches trocken weifs, feucht gelb ist und wahrscheinlich ein Isomeres der Styphninsäure darstellt. Die grofse Menge des verbrauchten $KMnO_4$ machte ein V. von Doppelbindungen im Formononetin wahrscheinlich, doch ergaben die Br-Anlagerungsverss. unreine und Br-haltige Substitutionsprodd. Daher wurde die Einw. von Br auf Ononetin studiert mit dem oben angegebenen Resultat. — Vf. stellt für das Ononetin nachstehende Strukturformel auf, in welcher die Gruppe $C_6H_3(OH)_2$ Doppelbindungen enthalten



muſs und eine offene Kette oder ringförmig (Fünfring) ist. Vf. zieht die Formel mit offener Kette vor, durch welche die B. von Anissäure bei der Oxydation und von β-Resorcylsäure bei der Kalischmelze erklärt werden kann. Formononetin hat aufser der Formylgruppe statt zweier OH-Gruppen eine äthylenoxydartige Bindung; wahrscheinlich ist eine OH-Gruppe des Resorcylsäurerestes verestert, oder sie nimmt an der äthylenoxydartigen Bindung teil. (Monatshefte f. Chemie **25**. 555—82. 29/7. [28/4.] Graz. Lab. d. Landesoberrealschule.) Bloch.

J. Herzig u. R. Tscherne, *Über Gallo- und Resoflavin.* Vff. suchten die Zus. und den Zusammenhang der beiden im Titel genannten Körper mit den der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik patentierten Farbstoffen aus aromatischen Oxysäuren und mit Flavon- und Flavonolderivaten festzustellen. Das in Plättchen kristallisierende *Galloflavin* (Darst. s. Original) stimmt eher auf die Formel $C_{15}H_8O_6(OH)_2$ als auf die von Bohn und Graebe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**. 2327) angegebene;

doch ist möglich, daſs sein Molekül gröſser und ein Multiplum von $C_3H_2O_3$ ist. — *Acetylderivat*, nahezu weiſs, F. 232—234°. — *Methylgalloflavin* entsteht glatt aus Galloflavin und Diazomethan in äth. Suspension; hellgelbe Nadeln aus Eg. und Essigäther, F. 235—237°; ist nicht acetylierbar, löslich in Alkalien; enthält wahrscheinlich Laktonbindungen. — *Resoflavin*, *Acetylverb.*, weiſs, F. 274—277°, wl. in Essigsäure und Essigäther. — *Methylresoflavin*, aus Resoflavin und Diazomethan, F. 282—283°, gelb, läſst sich nicht acetylieren. (Monatshefte f. Chemie **25**. 603 bis 610. 29/7. [28/4.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) BLOCH.

M. Siegfried, *Über Protokyrine*. Bei der langsamen Einw. von HCl auf *Glutin* entstand das Glutokyrin (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Cl. **1903**. 63; C. **1903**. II. 579). Die Frage, ob Kyrine auch aus den eigentlichen Eiweiſskörpern entstehen, muſs bejaht werden; hierdurch wird der für Kyrine früher vorgeschlagene Name „Protokyrine“ gerechtfertigt. — Zur Darst. von *Kaseïnokyrin* wurde die früher beim Glutokyrin benutzte Methode der Zers. mit HCl bei Körpertemperatur und Isolierung des Kyrins als Sulfat verwendet. Auch hier wurde die Einheitlichkeit des Sulfats durch die Konstanz der Zus. der bei häufigem Umfällen erhaltenen Substanzen erwiesen, und es ergab sich zugleich, daſs die quantitative Verteilung des N auf die Spaltungsprodd. gleich bei den verschiedenen Fraktionen des Sulfats war. Das *Kaseïnokyrinsulfat* reagiert stark sauer, ist in W. ll., unl. in absol. A. u. Ä.; die aus dem Salz freigemachte Base reagiert stark alkal. und absorbiert CO_2 aus der Luft. Die Biuretrk. ist nicht so rot wie bei den durch Enzymen entstehenden Peptonen. Das Phosphorwolframat des Kaseïnokyrins kristallisiert in gleichmäſsigen, zu Drusen vereinigten, nadelförmigen Prismen. Die zahlreichen Analysen würden sich für die Formel $C_{22}H_{47}NaO_8 \cdot 3H_2SO_4$ berechnen lassen, wenn man annimmt, daſs es sich nur um Spuren von A. handelt, der für die Darst. verwendet und von der Subst. zurückgehalten wurde. Als Spaltungsprodd. des Kaseïnokyrins wurden Arginin und Lysin isoliert; Histidin und NH_3 entstanden bei der Spaltung nicht. Es bildete sich ferner bei der Spaltung mit H_2SO_4 Glutaminsäure. Die bei der völligen Hydrolyse des Kyrins entstehende Menge von Basen-N beträgt über 80% seines N. Da bei der vollständigen Hydrolyse des Kaseïns reichlich Histidin entsteht, dieses aber bei der Hydrolyse von Kaseïnokyrin fehlt, so muſs der Histidinkomplex im Kaseïnmol., wenn ein solches überhaupt existiert, gar nicht oder locker mit dem bas. Kern verbunden sein. — Auch aus dem Fibrin lieſs sich ein Kyrin erhalten, dessen Sulfat sehr ähnliche Zus. wie das Kaseïnokyrin besaſs. (Ber. k. sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Cl. **1904**. 117—22. 7/7. [1/2.*] Leipzig.) PROSK.

Physiologische Chemie.

Eduard Jalowetz, *Die Verteilung der N-Substanz in der Gerste*. Vf. fand im oberen Keimende einer Originalhannagerste 2,84%, in der Mitte 1,79% und am unteren Ende 2,31% N in der Trockensubst. Die Verteilung des N ist daher eine sehr ungleichmäſsige; diese Tatsache erklärt die Ursache der verschieden weit gehenden Auflösung in den einzelnen Teilen des Gerstenkornes beim Mälzen, da z. B. Spitzenglasigkeit eine Folge des erhöhten N-Gehaltes in den beiden Gerstenenden ist. Die leichte und vollkommene Aufschlieſsung der N-armen Gerste rührt daher, daſs der N-Gehalt an den Enden nicht so hoch ist, wie dies bei der vorliegenden N-reicheren Gerste der Fall ist. (Allgem. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikat. **1904**. Mai. Sep. vom Vf. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauereiind. Wien.) PROSK.

Prior, *Der Stickstoffgehalt in Gerste und Mals*. Der Vortrag handelt über die

Bewertung der Malzgerste nach ihrem N-Gehalte, über den N-Gehalt in Gerste u. Malz und führt die darüber vorhandenen Angaben an. (Allgemein. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikat. **1904**. Mai. [26/3.*]; Sep. vom Vf. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauereiind. Wien.) PROKAUER.

Wilhelm Heinisch u. **Julius Zellner**, *Zur Chemie des Fliegenpilzes (Amanita muscaria L.).* Vff. geben die Analysen von Fliegenpilzen aus Obersteiermark und aus Südböhmens Granitgegend. Der W.-Gehalt betrug 87,17—87,40%, die Asche war graugrün u. hygroskopisch u. zeigte einen erheblichen Prozentsatz an unlöslichen Bestandteilen (5,87—8,33) und Kieselsäure (7,38), welcher von den während des Wachstums aus dem Boden emporgehobenen, am Pilzkörper klebenden Bodenpartikelchen herrührt. Zur Unters. benutzten Vff. ein modifiziertes Verf., nach welchem die gewogene Probe mit HNO_3 zur Trockene gebracht, vom Unlöslichen und von SiO_2 filtriert und im Filtrat die H_3PO_4 mit Ammoniummolybdat gefällt wird; nun behandelt man das Filtrat des H_3PO_4-Nd. mit NH_3, wobei $Fe(OH)_3$ u. $Al(OH)_3$ ausfallen, filtriert u. versetzt mit einem beträchtlichen Überschufs von Weinsäure. Dadurch wird die Abscheidung des molybdänsauren Ca vermieden, u. es gelingt einfach, Ca mit NH_3 u. $(NH_4)_2C_2O_4$, sowie im Filtrate das Mg auszufällen. Erwähnenswert ist der sehr hohe Gehalt an K (41,10—44%) u. H_3PO_4 (20,77—23,13%), der relativ hohe Cl- (6,41—6,88) und der geringe Ca-Gehalt (0,21—0,53%).

Die zerkleinerten Pilzstückchen wurden 14 Tage mit PAe. vom Kp. 40—70° digeriert. Der Extrakt enthält hauptsächlich ein braunes, schwach grünlich fluoreszierendes, fettes Öl, das bei 8—9° erstarrt, die Elaidinreaktion in ausgezeichneter Weise zeigt und zu 90% aus freier *Ölsäure* besteht. Es scheidet nach kurzem Stehen einen kristallinischen Körper ab, der freie *Palmitinsäure* (F. 62°) ist, enthält geringe Mengen *Lecithin*, *Buttersäureglycerid*, *Ergosterin* (vergl. TANRET, C. **89**. I. 421) F. 154°; gibt mit konz. H_2SO_4 tief rotbraune Färbung, welche mit W. in gelbgrün umschlägt) und ein äth. Öl von starkem charakteristischen Geruch, wie er auch kochenden eßbaren Pilzen eigen ist. Bemerkenswert ist das Fehlen von Linolensäuren. (Monatshefte f. Chemie **25**. 537—44. 29/7. [17/3.].) BLOCH.

A. Bexheft, *Hämagglutinine.* Normalem Rinderserum können durch entsprechende Mengen Schweineblut sämtliche Schweineblutkörperchen agglutinierende Substanzen entzogen werden. Zum Entziehen dieser Hämagglutinine des Rinderserums ist immer die gleiche Menge Schweineblut notwendig. Den agglutinierten Schweineblutkörperchen konnten durch physiologische NaCl-Lsg. keine Hämagglutinine entzogen werden, welche im Stande gewesen wären, Schweineblutkörperchen abermals zu agglutinieren. — Hiernach ist im Rinderblutserum eine eigene Substanz vorhanden, welche die Agglutination der Schweineblutkörperchen bewirkt. Bei der Agglutination findet wahrscheinlich eine „chemische Bindung" der in Betracht kommenden Körper statt. (PFLÜGERs Arch. **104**. 235—42. 15/8. Budapest. Hygien. Inst. d. Univ.) KRÜGER.

M. Gonnermann, *Fermente oder Fermentgemische?* (Apoth.-Ztg. **19**. 608—9. 617—18. 632—34. 644—45. 676—78. — C. **1904**. II. 352.) KRÜGER.

Ch. Porcher und **Ch. Hervieux**, *Über den nach subkutanen Skatolinjektionen vorhandenen Farbstoff im Harn.* Jungen, mit Kuhmilch ernährten Ziegen u. Hunden, welche ebenfalls unter Milchregime standen, u. deren Harn beim Beginn der Verss. nur höchstens Spuren von Indoxylverbb. enthielt, wurde Skatol subkutan injiziert. Eine Stunde nach der Injektion war freies Skatol im Harn nicht nachzuweisen, aber auf Zusatz eines gleichen Vol. HCl wurde er rosa; diese Rk. trat 18—20 Stdn.

nach der Injektion am kräftigsten auf und verschwand gegen den 3. Tag hin. Der Farbstoff löst sich in Amylalkohol, Amylacetat, ist unl. in Ä., PAe., Bzn., CS_2, aber auch in Chlf., was ihn von den Indigofarbstoffen unterscheidet. Das amylalkoh. Extrakt wird auf Zusatz von Alkali farblos; auf Zusatz von HCl tritt die Farbe wieder auf. Reduktionsmittel entfärben die Lsg. des Farbstoffs in Amylalkohol ebenfalls, Oxydationsmittel stellen ihn wieder her. Basisches Bleiacetat u. Quecksilbernitrat fällen den Farbstoff aus seiner Lsg. Während der ganzen Dauer der Ausscheidung dieses Skatolfarbstoffs liefs sich kein Indikan im Harn nachweisen. Vff. behalten sich das Studium des Skatolchromogens vor, welches mit den Farbstoffen, die andere, wie NENCKI u. SIEBER, RODIN, GOLDING BIRD, HARLEY, GIACOSA, OTTO beobachtet hatten, nicht identisch zu sein scheint. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1725—27. [27/6.*].) PROSKAUER.

P. B. Hawk und **William J. Gies**, *Einfluſs äuſserlicher Blutungen auf chemische Änderungen im Organismus, mit besonderer Berücksichtigung des Eiweiſszerfalls.* Äuſserliche Blutungen, entsprechend 3—3,5% des Körpergewichts, bewirken bei wohlgenährten Hunden, welche sich im Körper- und N-Gleichgewicht befinden u. dauernd mit derselben Nahrung gefüttert werden, eine vorübergehende vermehrte Ausscheidung der N- u. S-haltigen Prodd. des Urins. Der Einfluſs auf die P-haltigen Prodd. ist ein wechselnder, hauptsächlich findet jedoch Verminderung derselben statt. Die Gesamtmenge der festen Bestandteile des Urins nimmt in gleicher Weise zu wie die S- u. N-haltigen Körper. Bei wiederholten Blutungen zeigen sich die genannten Erscheinungen in schärferer Weise. Die Zus. und Beschaffenheit der Fäces wird durch die Blutungen nicht beeinfluſst; ebensowenig die Verdauung. Das Körpergewicht der Tiere nimmt bei gleichbleibender Nahrung nach jeder Blutung ständig ab; die Abnahme ist jedesmal am Tage der Blutentziehung am gröſsten. Wird den Tieren jedoch erlaubt, beliebige Nahrungsmengen zu fressen, so tritt allmähliche Körpergewichtszunahme ein, da mäſsige Blutungen Appetit und Durst erregen, während starke Blutungen entgegengesetzten Erfolg haben. Volumen u. spez. Gewicht des Urins fallen zunächst nach den Blutungen, steigen dann für einige Tage weit über das Mittel der Normaltage und erreichen schlieſslich wieder die gewöhnlichen Werte. Während ungefähr 20 Minuten nach der Blutentziehung sondern die Nieren absolut keinen Harn ab; erst nach 2 bis 3 Stdn. erreicht die ausgeschiedene Menge allmählich den normalen Wert. Während der Urin vor den Blutungen meistens deutlich sauer, seltener schwach amphoter war, nahm er nach den Blutungen stets ausgesprochene amphotere Rk. an. Die vorübergehende Glykosurie ist auf die Äthernarkose zurückzuführen. Auf Atmung, Herzschlag, Blutdruck und Beschaffenheit des Blutes, insofern Zahl der Blutkörperchen und Gerinnung in Betracht kommen, haben die Blutungen keinen Einfluſs. Dagegen nimmt nach wiederholten Blutungen der Prozentgehalt des Blutes an Eiweiſs und N ab, während P- und S-Gehalt unverändert bleiben. — Leichte Äthernarkose ohne Blutungen bewirkt verminderte Ausscheidung von N und S, aber vermehrte Ausscheidung der Chloride u. festen Bestandteile des Harns. Die Harnmenge steigt am ersten Tage nach der Narkose u. fällt am zweiten unter die Norm. Wie oben erwähnt, verursacht Äther vorübergehende Glykosurie. (Amer. Journ. of Physiology **11**. 171—236. 1/6. New-York. Lab. of Physiol. Chem. of Columbia Univ.) KRÜGER.

A. P. Mathews, *Ursache der pharmakologischen Wirkung der Jodate, Bromate, Chlorate, anderer oxydierender Substanzen und einiger organischer Drogen.* Nach früheren Verss. machen die Jodate eine Ausnahme von dem allgemeinen Gesetze, daſs pharmakologische Wirkung und Lösungstension in naher Beziehung stehen

(vgl. S. 139). Denn auf den Nerv wirkt $NaJO_3$ träge wie ein Salz von hoher Zersetzungstension, während es Funduluseier stark angreift und wie ein Salz von niederer Zersetzungstension reagiert. Der Grund liegt in der verschiedenen Wirkung der Jodate bei neutraler und saurer Reaktion. Da sie in saurer Lösung starke oxydierende Kraft zeigen, in neutraler u. alkalischer nicht, so muſs auch die Dissociation in saurer Lösung anders erfolgen als in neutraler. Sie verläuft in saurer Lösung vermutlich nach folgender Gleichung: $HJO_3 + 2H_2O \overset{+++++}{=} J(OH)_5$; d. h. es entsteht ein positives J-Ion von sehr hohem Potential und groſser Giftigkeit. In den Funduluseiern findet nun während der Teilung ein lebhafter Stoffwechsel unter B. von reichlichen Mengen CO_2 statt, welche die HJO_3 in der angegebenen Weise dissociieren; auf den Nerv dagegen wirkt bei dessen mäſsigem Stoffwechsel das $NaJO_3$ wie ein neutrales Salz. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen steht die Tatsache, daſs die Chlorate, Bromate und Jodate genau ihrer oxydierenden Kraft entsprechend auf die Funduluseier einwirken, daſs ferner der Musc. gastrocnemius vom Frosche in neutraler Lsg. von $NaJO_3$ keine Veränderung zeigt, während Spuren von SS. sofort Verkürzung und Koagulation bewirken. Die pharmakologische Aktion der Chlorate, Bromate, Chromate, Permanganate, Ferricyanide und Nitrit ist in derselben Weise zu erklären. Hieraus ergeben sich 2 wichtige Folgerungen: 1. Die pharmakologische Wirkung der genannten Salze ist durch ihre oxydierende Kraft bestimmt und hängt ferner ab von dem Säurebildungsvermögen der Gewebe. 2. Oxydierende Salze, wie Chlorate, dessen oxydierender Teil das Anion ist, oxydieren am stärksten in sauren Lsgg., Kupfersalze und andere dagegen, deren oxydierender Teil das Kation ist, oxydieren am besten in alkalischer Lsg. Pharmakologisch lautet die Regel: Salze der ersten Klasse wirken um so stärker, je saurer das Gewebe reagiert; alle Verbb. der 2. Klasse wirken am kräftigsten auf alkalische Gewebe. (Amer. Journ. of Physiology **11**. 237—49. 1/6. Chicago. Hull. Physiol. Lab. of the Univ.) KRÜGER.

G. N. Stewart, *Der Einfluſs der Stromata und der Flüssigkeit lackfarbener Blutkörperchen auf die Produktion von Hämolysinen und Agglutininen.* Die Stromata u. die das Hämoglobin enthaltenden Lsgg. roter Blutkörperchen, welche durch verschiedene Agensien, wie W., Gefrieren u. Auftauen, Hitze, fremde Sera u. Saponin, lackfarben gemacht sind, verursachen nach Injektion bei Tieren anderer Spezies die Produktion von spezifischen agglutinierenden und hämolytischen Substanzen. Im allgemeinen tritt der agglutinierende Effekt mehr hervor nach Injektion der Stromata, der hämolytische dagegen nach Injektion der Lsg. Aber die Resultate berechtigen nicht zu dem Schluſs, daſs in den intakten Blutkörperchen das Agglutinogen, die Substanz, welche die B. des Agglutinins verursacht, nur in dem Stroma und das Hämolysinogen, die Substanz, welche die B. des Hämolysins veranlaſst, nur in dem flüssigen Zellinhalt vorhanden ist. Mit Formaldehyd behandelte Blutkörperchen bewirken nach der Injektion die B. spezifischer Agglutinine und im geringeren Grade die B. spezifischer Hämolysine. Dieselben Blutkörperchen werden durch spezifische Sera agglutiniert. (Amer. Journ. of Physiology **11**. 250—81. 1/6. Chicago. Hull. Physiol. Lab. of the Univ.) KRÜGER.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Prior, *Die Bedeutung der gärungsphysiologischen Forschung für die Praxis.* In dem Vortrage wird die Entw. der Gärungsphysiologie von PASTEUR an bis auf die heutige Zeit besprochen, wobei die besonderen *Typen der Hefen* berücksichtigt

werden. Nach der Ansicht des Vfs. über die Ursache der Unterschiede im Endvergärungsgrade der Hefe Saaz und Frohberg beruhen diese nicht auf dem Gehalt der Würzen aufser an Maltose auch noch an 2 *Isomaltosen* (α- und β-Isomaltose), sondern darauf, dafs die Membran der Hefezelle, welche das Plasma eingeschlossen enthält, bei den verschiedenen Hefen von verschiedenartiger Beschaffenheit ist, so dafs die Membran der einen weniger dicht und porös ist als die einer anderen. Das Durchlässigkeitsvermögen der verschiedenen Hefen ist ein verschiedenes. Nieder vergärende Hefen besitzen eine weniger durchlässige Zellmembran als höher vergärende. Daraus erklärt es sich auch, warum ältere Zellen niederer, jüngere Zellen der gleichen Hefe aber dieselbe Würze höher vergären. Durch Änderungen des Vegetationszustandes kann ebenfalls eine Veränderung der Zellmembrane eintreten u. damit auch eine solche im Vergärungsgrade der Würze. Für die Gröfse des Vergärungsgrades kommen noch in Betracht die Fähigkeit der Hefen, neue Zellen zu bilden, und ihre Gärwirkung, d. h. die Gesamtarbeitsleistung der Hefen. Vf. führt dies des Näheren aus und bespricht schliefslich noch die *Chemie der Enzyme*. Gärungsenergie und -vermögen sind nichts anderes als der ziffermäfsige Ausdruck für die *Zymasewirkung*, vielleicht auch für die Menge Zymase, welche die Hefe innerhalb einer gewissen Zeit (Gärungsenergie) oder während des ganzen Verlaufes der Gärung (Gärvermögen) zu bilden vermag. Unter Verhältnissen, welche die Vermehrung beeinträchtigen, findet erhöhte Zymasebildung (Gärvermögen) statt, während bei verminderter Zymasebildung eine erhöhte Zellenvermehrung (Vermehrungsvermögen) eintritt. (Allgem. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikat. **1904**. Juni. [11/5.*] Sep. vom Vf. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. in Wien.) PROSKAUER.

N. C. Paulesco, *Wirkung von Alkalisalzen auf die lebende Substanz*. Vf. legte sich die Frage vor, ob eine Beziehung zwischen den Molekulargewichten der Alkalisalze und denjenigen Mengen der letzteren existiert, die eine Verhinderung der CO_2-Produktion hervorrufen können, sobald sie in innige Berührung mit einer gleichen Quantität der Substanz eines einzelligen Wesens (Hefe z. B.) gebracht werden. Die Verss. ergaben, dafs die geringsten Mengen der Alkalisalze (K-, Na-, NH_4-, Rb-Salze), welche auf die gleiche Menge von *Bierhefe* einwirken, unter den eingehaltenen Bedingungen folgende seien: $(NH_4)Cl$ 0,9 g, NH_4NO_3 1,4 g, $(NH_4)_2SO_4$ 2,2 g, $(NH_4)\cdot H_2PO_4$ 2,3 g, $(NH_4)_2H\cdot PO_4$ 2,5 g. — KCl 1,4 g, KBr 2,1 g ($KClO_3$, K_2SO_4, KH_2PO_4, K_2HPO_4 hindern nicht die CO_2-Entw.), KNO_3 1,9 g. — NaCl 1 g, NaBr 1,8 g, $NaNO_3$ 1,5 g, $NaClO_3$ 1,8 g, $NaHPO_4 + H_2O$ 2,39 g (Na_2SO_4 hindert nicht). — RbCl 2,3 g, $RbNO_3$ 2,9 g. Wenn man die Mol.-Geww. der aufgeführten Salze durch diese Zahlen $\times$ 100 dividiert, so erhält man Quotienten, die zwischen 0,5 und 0,6 schwanken, und deren Mittelwert 0,53 beträgt. Es besteht also eine molekulare Beziehung zwischen der Wirkung dieser Salze und der Menge der lebenden Zellen bezüglich deren CO_2-Produktion. (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1728—29. [27/6.*].) PROSKAUER.

Franz R. v. Bandrowski, *Über den Einfluß des Bauerschen Extraktes auf die Gärkraft der Hefe*. Das aus abgepreßter Bierhefe nach einem patentierten, näher beschriebenen Verf. hergestellte Extrakt soll, dem Hefegut zugegeben, die Gärkraft steigern, die Gärungsfrist abkürzen, in besonderen Fällen auch die Ausbeute an A. steigern und eine Ersparnis an Malz ermöglichen. Die zur Prüfung der Wirksamkeit dieses Extraktes vom Vf. angestellten Versuche haben ergeben: 1. Das BAUERsche Extrakt kann die Malzzugabe zum Hefegute infolge seiner leicht assimilierbaren N-Körper vertreten, wenn die entsprechende Maische genügend konz. ist, also genügende Mengen der nötigen Kohlehydrate enthält; in diesem Falle kann die Gärkraft einer Extrakthefe viel gröfser sein als die einer gewöhnlichen Hefe.

— 2. Die N-Verbb. des Extraktes werden durch die Hefe viel leichter assimiliert als die des Malzes und selbst als Asparagin-N. — 3. Die auf Maischen aus verschiedenen Kartoffelvarietäten geführte Hefe kann auch eine verschiedene Gärkraft äußern, sie ist von der Menge und Qualität der in den Kartoffeln enthaltenen N-Körper abhängig. Amidreiche Kartoffelsorten sind wahrscheinlich viel geeigneter. Hierüber sollen weitere Versa. unternommen werden. (Z. f. landw. Vers. Wes. Öst. 7. 495—514. 15/7. [März.] Krakau.) MACH.

P. Viala u. **P. Pacottet**, *Über die Entwicklung des Black Rot.* Vff. berichten über eine Reihe von Versa., welche sowohl Schwankungen der Virulenz der *Guignardia Bidwellii* je nach den vorhandenen physikalischen und Ernährungsbedingungen, als auch eine Gewöhnung des Parasiten an Gifte durch zahlreiche Übergänge aus einer Lsg. von bestimmtem Giftgehalt in immer stärkere Lsgg. erkennen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 152—54. [11/7.*].) DÜSTERBEHN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Rühle, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über das 2. Halbjahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 481—83. 15/5. 507—9. 1/6. 539—42. 15/6.) WOY.

Grossmann und **Meinhard**, *Zur Beurteilung der holländischen Butter.* Die holländischen Buttersorten sind von jeher durch ihre niedrige REICHERT-MEISSLsche Zahl aufgefallen. Die Arbeit von VAN RIJN (Landw. Ver.-Stat. **55**. 347; C. **1901**. II. 438) über die Zus. der holländischen Butter ist wohl hauptsächlich in der Absicht ausgeführt worden, den guten Ruf der holländischen Butter wieder herzustellen. Im Gegensatz hierzu fanden die Vff. bei Butterproben der Provinzen Gelderland, Nordbrabant und Limburg, die hauptsächlich für den Export nach Deutschland in Betracht kommen, niemals so abnorm niedrige, im Gegenteil sogar ungewöhnlich hohe REICHERT-MEISSLsche Zahlen, während die importierte Butter wieder die niedrigen Zahlen zeigte. Mit Hilfe der neuen Methoden von JUCKENACK (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **7**. 193; C. **1904**. I. 1025) u. POLENSKE (Z. f. Unters. Nahr.-Genußm. **7**. 273; C. **1904**. I. 905) konnte der volle Beweis geführt werden, daß die holländische Exportbutter ganz systematisch u. in gröbster Weise mit Schmalz (Neutral-lard) u. Oleomargarine gefälscht wird. Vff. teilen holländische Anerbietungen mit, in denen die zur Fälschung bestimmte „Mischbutter" den Butterfabriken angeboten wird. Die Fälschung wird in Holland dadurch erleichtert, daß die holländischen Genossenschaftsmolkereien ihre Butter ungesalzen an den Markt bringen, diese auf der Börse aufgekauft und in Fabriken gesalzen wird, wobei gleichzeitig das Fremdfett eingeknetet werden kann. Beweisend ist auch der Umstand, daß die Exportbutter einschließlich Fracht und Zoll in Deutschland billiger angeboten wird, als sie an der holländischen Börse eingekauft wird. (Z. Unters. Nahr.-Genußm. **8**. 237—43. 15/8. Ruhrort. Kreisuntersuchungsamt.) WOY.

Karl Micko, *Die Xanthinkörper der Hefenextrakte.* (Forts. von Z. Unters. Nahr.-Genußm. **7**. 257; C. **1904**. I. 1166.) Zur Unters. kamen ferner die Hefenextrakte *Ovos*, *Sitogen* und eine *Suppenwürze*. Sie waren dem Dresdener Würz- und Kraftextrakt sehr ähnlich zusammengesetzt. Es überwog in ihnen Adenin, dann kam Guanin, während Hypoxanthin u. Xanthin zurücktraten. Das belgische Präparat „Bovos" ist trotz der Anbringung eines Stierkopfes an der Packung kein Fleischextrakt, noch fleischextrakthaltig, sondern ein Hefenextrakt. Im Hefenextrakt „Bios" wurde ausnahmsweise das Adenin um das Doppelte durch Guanin

überwogen. Als ein Mittel, um Hefenextrakte in Fleischextrakten nachzuweisen, kann die Best. des Hefegummis dienen. Man löst 1 Tl. Extrakt in 3 Tln. h. W., gibt NH_3 in mäfsigem Überschufs zu, filtriert nach dem Erkalten und setzt frisch bereitete Kupferlsg. zu (100 ccm 13%ige Kupfersulfatlsg. + 150 ccm NH_3 + 300 ccm 14%ige NaOH). Der sich klumpig abscheidende Nd. wird in Leinwand abgepreßt, in verd. HCl gel. und durch das dreifache Volumen A. gefällt. Die sich jetzt ausscheidende Substanz ist der Hefegummi von SALKOWSKI (Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**. 499). 10% Hefeextrakt in Fleischextrakt lassen sich noch unschwer nachweisen. Trotz vielfacher Verss. und Verarbeitungen in Mengen bis 3 kg konnte Vf. bisher Karnin weder in Fleisch, noch in Hefeextrakt nachweisen, sondern von Xanthinstoffen stets nur das Hypoxanthin.

Das Hypoxanthin kristallisiert in zweierlei Form, einmal ohne Kristallwasser anscheinend in quadratischen Oktaedern. Die andere Form, Nadeln, kristallisiert mit Kristallwasser und ist nur unbeständig, indem sie leicht und spontan in die kristallwasserfreie Form übergeht. Aus h. Lsgg. kristallisiert das Hypoxanthin ohne Kristallwasser. (Z. f. Unters. Nahr.-Genufsm. **8**. 225—37. 15/8. Graz. Staatl. Unters.-Anstalt f. Lebensmittel.) WOY.

Medizinische Chemie.

J. Donath, *Der Phosphorsäuregehalt der Cerebrospinalflüssigkeit bei verschiedenen, insbesondere Nervenkrankheiten.* In durch Lumbalpunktion entnommener Cerebrospinalfl. fand Vf. bei Melancholie den niedrigsten Gehalt an P_2O_5 (0,026‰), den höchsten bei Taboparalysis (0,508‰). Die Mittelwerte für Gehirntumor sind 0,117‰, für Rückenmarksschwindsucht 0,203‰ u. für Gehirnerweichung 0,219‰. Bei Epilepsie ist keine Steigerung des P-Gehaltes gegenüber anderen Nervenkrankheiten erkennbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 141—48. 2/7. [28/5.] Budapest. Nervenabteil. des St. Stephan-Spitals.) NEUBERG.

G. Mansfeld, *Über den Donathschen Nachweis von Cholin in Fällen von Epilepsie.* Vf. zeigt, dafs bei Verarbeitung physiologischer Fll. nach dem Eintrocknen in absol. A. nicht nur Cholin l. ist, sondern Ammoniumsalze, z. B. NH_4Cl, reichlich aufgenommen werden. Die Kristallformen des Ammoniumplatinchlorids sind die gleichen wie die der Cholinverbb., so das DONATHs Angaben (Ztschr. f. physiol. Ch. **39**. 526; C. **1903**. II. 1254) bezüglich des V. von Cholin bei Epilepsie auf Irrtum beruhen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 157—64. 2/7. [3/6.] Budapest. Pharmakolog. Inst. d. kgl. ungar. Univ.) NEUBERG.

Julius Baer, *Acidose beim Phlorhidzindiabetes des Hundes.* Wenn der Hund bei reichlicher Eiweifsdiät trotz Phlorhidzinglykosurie im N-Gleichgewicht bleibt, fehlt die Acidose, die Ausscheidung von Aceton und Oxybuttersäure. Verliert das Tier infolge geringerer Eiweifszufuhr Körperstickstoff, so zeigt sich bald eine von Tag zu Tag zunehmende Acidose. Bei Aussetzen des Phlorhidzins, und sobald das Tier keinen Körperstickstoff mehr verliert, verschwindet die Acidose, auch ohne Zufuhr von Kohlehydraten. Fettzufuhr ist innerhalb ziemlich weiter Grenzen ohne erheblichen Einfluss auf die Stärke der Acidose. Zucker verhindert, in nicht allzugrofser Menge zugeführt, die Acidose, nicht aber vollständig den N-Verlust. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **51**. 271—88. 28/7. Strafsburg i. E. Medizin. Klinik.) KRÜGER.

S. P. Beebe, *Chemie bösartiger Gewächse.* Zur Analyse wurden die zerhackten Tumoren mit dem 3-fachen Vol. W. vermischt, mit Essigsäure angesäuert und bei

40° digeriert. Dann wurde filtriert, der Rückstand bei 85° getrocknet, das Filtrat durch Aufkochen von den Eiweifskörpern befreit und wiederum filtriert. Dieses 2. Filtrat und der erste Rückstand wurden untersucht. 1. Tumor des breiten Ligaments. Der Rückstand enthält 12% N, Spuren von P, keinen S; ferner 7,6% in Ä. l. Substanzen, darunter *Cholesterin*. Das 2. Filtrat gibt starke Biuret-, ADAMKIEWICZsche-, Tryptophan- und MILLONsche Rk., reduziert nicht, enthält kein Glykogen, dagegen *Leucin*, *Tyrosin* und viel *Glykokoll*. — 2. Hypernephroma. Der Rückstand enthält 9,31% N und 28,8—29,2% in Ä. l. Stoffe, darunter 18% *Cholesterin* und Spuren *Lecithin*. Das 2. Filtrat gibt starke Tryptophan-, Biuret-, MILLONsche, ADAMKIEWICZsche und Glykogenrk., reduziert nicht u. enthält *Leucin* und *Tyrosin*. — 3. Angiosarkom vom Schenkel. Das 2. Filtrat gibt MILLON-sche-, ADAMKIEWICZsche- u. Biuretrk., aber keine Reduktion u. Tryptophanrk., es enthält *Leucin* und *Tyrosin* und einen *glykogenähnlichen Körper* von hellgrüner Farbe, der mit Jod grüne Färbung gibt, die auf Zusatz von Na_2CO_3 in Blau übergeht. Erhitzt man den Körper kurze Zeit mit verd. SS., so gibt er mit Jod die Glykogenrk. — 4. Rundzelliges Sarkom von der Schulter. Das 2. Filtrat enthält wenig *Leucin*, kein Tyrosin. (Amer. Journ. of Physiology **11**. 139—44. 2/5. New-York. Huntington Fund for Cancer Research. LOOMIS' Lab.) KRÜGER.

Analytische Chemie.

J. I. D. Hinds, *Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffäquivalents von Metallen.* Vf. beschreibt einen in der Hauptsache aus doppelt gebogenem Glasrohr bestehenden App. (angefertigt von EIMER & AMEND, New-York), mit dessen Hilfe Studenten bei ihren Übungen das Wasserstoffäquivalent des Zinks leicht bestimmen können. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 875—76. Nashville. Tenn. Univ. of Nashville.) ALEXANDER.

A. Grittner, *Beiträge zur Kenntnis über die chemische Zusammensetzung und den Heizwert der Kohlen Ungarns.* Vf. kritisiert die von v. KONEK (Chem.-Ztg. **26**. 1082; C. **1902**. II. 1430) veröffentlichten Analysen ungarischer Kohlen recht scharf und weist mehrfache Unmöglichkeiten und Unrichtigkeiten nach. Die von v. KONEK benutzte Schmelze mit Soda und Salpeter gibt den Schwefelgehalt nicht genauer wie die alte ESCHKAsche Methode, bei der man übrigens die Oxydation durch Ammoniumnitrat anstatt mit Bromw. ausführen kann. In beiden Fällen würde $BaSO_4$ unaufgeschlossen bleiben. SiO_2 ist unbedingt abzuscheiden. Nach Vfs. Unterss. enthält die Asche ungarischer Kohlen 40—50% SiO_2 und nur 12—16% Fe_2O_3, so dafs das abgeschiedene schwefelsaure Barium viel weniger durch das Eisen als durch die Kieselsäure verunreinigt wird, wenn man nach v. KONEKs Vorschlag arbeitet. (Chem.-Ztg. **28**. 699—701. 27/7.) WOY.

Fritz von Konek, *Beiträge zur Kenntnis über die chemische Zusammensetzung und den Heizwert der Kohlen Ungarns.* Vf. beantwortet die Kritik von GRITTNER (s. vorst. Ref.). Der geringe O-Gehalt einiger Proben, der auch dem Vf. aufgefallen ist, dürfte nur durch Ungleichmäfsigkeiten in der Probe zu erklären sein. Gelangt nämlich zur Elementaranalyse ein aschenärmerer, zur Aschebest. hingegen ein aschenreicherer Anteil, so wird es verständlich, dafs die Differenz der analytisch ermittelten Bestandteile auf 100 kleiner sein mufs als der tatsächlich in der Kohle enthaltene Sauerstoff. (Chem.-Ztg. **28**. 794—95. 24/8. Budapest. Technol. Lab. der Reichsanstalt und Centralversuchsstation.) WOY.

V. H. Gottschalk und **H. A. Rosaler**, *Wirkung der Seife auf Calcium- und*

Magnesiumlösungen. Bei Anwendung der bekannten CLARKschen Methode zur Härtebestimmung des Wassers haben Vff. folgende Beobachtungen gemacht. Fügt man die Seifenlsg. in Mengen von 0,5 ccm oder weniger hinzu und notiert die Zeitdauer, die jedesmal nach dem Schütteln bis zum Verschwinden des Schaumes vergeht, so erhält man bei graphischer Darst. der Resultate Kurven, die ausgesprochene Charakteristika zeigen. So wird bei Abwesenheit von Mg eine Linie erhalten, die vom Anfang bis fast zum Endpunkt horizontal verläuft und am Endpunkt plötzlich ansteigt. Eine ähnliche Kurve wird erhalten, wenn das W. Mg, aber keine Ca-Salze enthält, nur ist dann der Endpunkt weniger deutlich. Sind beide Metalle zugegen, so wird, lange bevor der Endpunkt erreicht ist, ein Maximalpunkt gebildet. Die Lage dieses Maximalpunktes hängt fast quantitativ von den relativen Mengen der in der Lsg. enthaltenen Ca- und Mg-Salze ab. Der Maximalpunkt rückt dem Endpunkt um so näher, je gröfser der Ca-Überschufs ist, und entfernt sich vom Endpunkte mit zunehmendem Mg-Gehalte. Die Beständigkeit des Schaumes beim Maximalpunkte betrug in manchen Fällen mehr als 5 Minuten. Es können deshalb bei Härtebestst. von W. leicht Fehler entstehen, besonders bei stark Mg-haltigen Wässern aus dolomitischen Gegenden. Vff. schlagen deshalb vor, nach Erreichung des Endpunktes noch 0,5 ccm Seifenlsg. zuzufügen. Dies würde genügen, um bei der Titration mit Sicherheit den Maximalpunkt zu überschreiten. Weitere Besonderheiten der Kurven und die Ursachen des Phänomens sollen später erörtert werden. Vff. sind mit Verss. nach dieser Richtung hin beschäftigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 851—56. Juli. Rolla. Mo. Missouri School of Mines.)

ALEXANDER.

Allen P. Ford u. **Ogden G. Willey**, *Die Bestimmung von Schwefel im Eisen.* Wenn von verschiedenen Analytikern bei der Best. von Schwefel im Eisen nicht immer übereinstimmende Resultate erhalten werden, so liegt dies nach Ansicht der Vff. weniger an den angewandten Methoden, als an mangelnder Erfahrung der betreffenden Analytiker. Es werden deshalb besonders von Handelschemikern häufig zu niedrige Resultate erhalten.

Von den Methoden zur Best. von S in Fe sind 2 Methoden, die Evolutions- und die Oxydationsmethode, allgemein im Gebrauch. Bei der Evolutionsmethode wird die Jodlsg. am besten gegen Fe eingestellt, dessen S nach der Oxydationsmethode genau bestimmt worden ist. Eine eingestellte Lsg. gibt nur bei gleichartigen Fe-Sorten zuverlässige Resultate. Die Evolutionsmethode darf deshalb bei Fe-Sorten von unbekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht angewendet werden. Keinesfalls dürfen aber Schiedsanalysen nach der Evolutionsmethode ausgeführt werden.

Betreffs der Oxydationsmethode machen Vff. von neuem auf die Notwendigkeit aufmerksam, dafs das Becherglas oder die Schale, in der die Zers. der Späne vorgenommen wird, mit einem Uhrglas bedeckt gehalten wird. Es werden Resultate von S-Bestst. mit und ohne Anwendung eines Uhrglases angegeben, aus denen hervorgeht, dafs bei den meisten der angewandten 11 Eisensorten ohne Uhrglas zu wenig S gefunden wird. Die Fe-Späne müssen langsam und so in Lsg. gebracht werden, dafs die entweichenden Gase möglichst lange mit den oxydierenden Agenzien in Kontakt bleiben. Wichtig ist auch der Zusatz einer geeigneten Menge NH_4Cl nach dem letzten Auflösen des Glührückstandes in HCl. Vff. nehmen den Glührückstand einer 2 g-Probe in 10 ccm konz. HCl auf, bringen durch Erwärmen die Fe-Salze in Lsg., während gleichzeitig die Lsg. auf 4—5 ccm eingedampft wird. Dann werden 5 g NH_4Cl zugesetzt. Nach dem Verdünnen, Filtrieren und Auswaschen soll das Filtrat, in dem $BaSO_4$ gefällt wird, ca. 75 ccm betragen. Die von LUNGE empfohlene, von THIEL und KÜSTER (Z. f. anorg. Ch. **19**. 97; C. 99.

I. 806) modifizierte Art der Vorbereitung des Filtrats für die $BaSO_4$-Fällung haben Vff. nur in geringem Umfange, aber mit gutem Erfolge angewendet.

Die von NOYES und HELMER (Journ. Americ. Chem. Soc. **23**. 675; C. **1901**. II. 897) vorgeschlagene Methode bietet einige Vorteile vor der Oxydationsmethode, die den Vff. jedoch durch andere Nachteile für mehr als aufgewogen erscheinen. Für sehr empfehlenswert halten Vff. die von BAMBER (Stahl u. Eisen **14**. 872; C. **94**. II. 815) angegebene Methode. (2 g Späne werden unter den üblichen Kautelen in einer Platinschale in HNO_3 gelöst, nach vollständiger Lsg. des Fe 1 g KNO_3 zugesetzt, zur Trockne verdampft, 3—4 Minuten lang — Boden und Wände der Schale — über dem Bunsenbrenner auf helle Rotglut erhitzt, 50 ccm 1%ige Sodalsg. zugesetzt, ca. 1 Minute lang gekocht, durch Papierbrei filtriert, mit h. 1%iger Sodalsg. ausgewaschen und das mit HCl angesäuerte Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 50 ccm W. und 2 ccm konz. HCl aufgenommen, filtriert, ausgewaschen und in dem 75—100 ccm betragenden Filtrate $BaSO_4$ gefällt.) Nach dieser Methode werden, ohne daſs die Manipulationen mit so peinlicher Genauigkeit ausgeführt zu werden brauchen wie bei der Oxydationsmethode, mit Sicherheit genaue Resultate erhalten, auch bei Eisensorten, die bei der Oxydationsmethode Schwierigkeiten bieten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 801—8. Juli. Chicago. Ill. Lab. of CRANE and Co.) ALEXANDER.

E. Warburg und **Lilienfeld**, *Spektralanalytischer Nachweis des Argons in der atmosphärischen Luft.* Bei der gewöhnlichen Glimmentladung in GEISSLERschen Röhren werden die Spektra von Gasen durch die Ggw. anderer Stoffe stark beeinträchtigt. Eine genügende Menge Hg-Dampf bringt das N-Spektrum zum Verschwinden, 37% Ar u. 10% He sind in N nicht nachweisbar. Die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Rkk. wurde jedoch von den Vff. dadurch wesentlich gesteigert, daſs in einen Schwingungskreis, gebildet aus Kapazität u. Selbstinduktion von bestimmter Gröſse, parallel zur Selbstinduktion, ein das betreffende Gasgemisch bei 3 mm Druck enthaltendes SALETsches Rohr ohne Elektroden mit kapillarem Teil geschaltet wurde; der Schwingungskreis wurde durch ein mit Wehneltunterbrecher betriebenes Induktorium erregt. Mit dieser Vorrichtung ist das eine % Ar in der atmosphärischen Luft noch gut nachweisbar; das erhaltene Spektrophotogramm enthielt alle Linien, die von einem Rohre mit reinem Ar geliefert wurden. (Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin **1904**. 1196—97. 15/8. [28/7.*].) MITTASCH.

Oswald Schreiner, *Die Bestimmung von Phosphaten in wässerigen Boden- und Pflanzenextrakten.* Die vom Vf. vor kurzem (Journ. Americ. Chem. Soc. **25**. 1056; C. **1903**. II. 1392) angegebene Methode zur Bestimmung von P_2O_5 bei Gegenwart von SiO_2 ist an Boden- und Pflanzenextrakten erprobt worden, die von anderen Analytikern nach der gravimetrischen Methode untersucht worden waren. Die nach der kolorimetrischen und gravimetrischen Methode erhaltenen Resultate zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmung. Als Entfärbungsmittel können in den Fällen, wo der Aschegehalt der Tierkohle störend wirkt, in durchaus befriedigender Weise gewisse Ruſssorten aus Petroleum (z. B. Marke „G. Elf“ von G. L. CABOT, Boston, Mass.) Verwendung finden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 808 bis 813. Juli. Washington. D. C. Bureau of Soils. U. S. Dep. of Agricult.) ALEXANDER.

A. Müller, *Zur Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen.* Um den CORLEISschen App. möglichst kompendiös zu gestalten, schiebt Vf. als Verbrennungsröhre die LEDEBURsche Pt-Schleife in rechtwinklig gebogener Form ein. Die Kapillare schlieſst sich unmittelbar an den Entwicklungskolben an; ihre Erhitzung erfolgt durch einen Bunsenbrenner mit Breitbrenneraufsatz. Die Winkel-

kapillare wird durch ein Stück Gummischlauch mit einem besonders konstruierten Trockenrohre verbunden. An das Trockenrohr schliefsen sich die eigentlichen Absorptionsapparate, die Natronkalkröhren, an. Zum Träger sämtlicher Röhren, der Kapillare, des Trockenrohres und der Natronkalkröhren, dient der nach hinten verlängerte Kolbenhalter. Als Stativ dient eine Röhre, die gleichzeitig die Ab- und Zuflufsröhre bildet. Zur S-Best. dient als Glührohr eine ebensolche Winkelkapillare aus Quarzglas. Zu beziehen durch C. GERHARDT, MARQUARTs Lager-Bonn. (Chem.-Ztg. **28**. 795—96. 24/8.) WOY.

Julius Donau, *Mikrochemischer Nachweis des Goldes mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser.* Purpurne Lsgg. des Au erhält man, wenn man eine verd. wss. oder angesäuerte Lsg. von Goldchloridchlorwasserstoff in ein Gefäfs bringt, das vorher mit wss. Tanninlsg. ausgespült worden war. Die Färbung tritt beim Erwärmen rascher ein und geht wie die ZSIGMONDYsche (LIEBIGs Ann. **301**. 29) bei Zusatz eines Neutralsalzes, z. B. NaCl, unter Fällung des Au in blau über. Wendet man gröfsere Mengen des Reduktionsmittels an, so wird die Au-Lsg. grünlich bis bläulich. — Auch durch Erwärmen mit verd. Lsgg. von $SnCl_2$ und Pyrogallol tritt Purpurfärbung ein. — Die *Boraxperle* wird durch geringe Au-Mengen rubinrot, bei längerem Erhitzen blau und endlich farblos, bei gröfseren Quantitäten leberförmig. (Bei gleicher Behandlung, d. h. Benetzen der Blase mit verd. Lsg. u. darauffolgendem Verschmelzen) färbt Pt die Perle rehbraun, Ag gelb u. opaleszierend, Cd und Pb, beide nach Zusatz von etwas Zn-Pulver, gelb, nach dem Erkalten farblos. — Die Faserstoffe besitzen die Fähigkeit, Au auf sich niederzuschlagen. *Seidenfaser*, aus Rohseide durch 3—4stündige Behandlung mit 10%iger KOH oder NaOH und nachheriges gründliches Auswaschen dargestellt u. in $SnCl_2$ + Pyrogallol gebeizt; gibt mit einer besonders präparierten Goldchloridchlorwasserstofflsg. (s. Original) in der Ausführung, wie sie EMICH (Monatshefte f. Chemie **23**. 76; C. **1902**. I. 948, vgl. auch Monatshefte f. Chemie **22**. 670; C. **1901**. II. 1092) für Lakmusseide angibt, rote Färbungen, durch welche die Empfindlichkeit der bis jetzt bekannten mikrochemischen Au-Rkk. um das Tausendfache übertroffen werden. Die Färbungen werden durch SS. oder Basen nicht aufgehoben, jedoch von Cl- oder Br-Wasser zum Verschwinden gebracht, was auf ihre Goldnatur hinweist. Der rotgefärbte Seidenfaden verdankt diese Färbung ohne Zweifel kolloidal gelöstem Au, während der Blau- u. Dunkelfärbung der Fasern feinere oder gröbere Suspensionen von Au-Teilchen zu Grunde liegen. Minder charakteristisch verhält sich mit Tannin behandelte Seide. Weniger brauchbar war auch Baumwolle (in Form von BRUNS' Watte), die, mit Tannin vorbehandelt, blau gefärbt wird. Alkali- u. andere Basen verhindern die Färbung der Seidenfaser, Mg und die Erdalkalimetalle verursachen fleischrote, Eisenoxydsalze blaugraue Färbung. Ag-Salze verursachen für sich eine Gelbfärbung des Fadens, welche jedoch von der Au-Färbung verdeckt wird u. mit HNO_3 verschwindet. Cd verursacht bläulichrote, Pt-Salze in grofsem Überschufs schwarze Färbung. As als arsenige S. oder Arsensäure Brechweinstein, Antimoniate, SiO_2 u. konz. Mineralsäuren verhindern die Rk., deren Ausführungsformen Vf. am Schlufs beschreibt. Die in einigen Fällen auftretende blaugraue Färbung charakterisiert sich durch Beständigkeit als Au-Rk., auch geht sie beim Erwärmen in der Regel in die rote über. (Monatshefte f. Chemie **25**. 545—54. 29/7. [17/3.] Graz. Lab. f. allgemeine Chemie der K. K. techn. Hochschule.) BLOCH.

Elton Fulmer, *Über die Reaktion des Fettes von mit Baumwollsamenmehl gefütterten Schweinen mit Halphens Reagens.* Im Anschlufs an frühere Unterss. über die HALPHENsche Rk. (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 1148; C. **1903**. I. 363) hat Vf. durch Tierverss. zu ermitteln versucht, in welchem Umfange das Fett mit

Baumwollsamenmehl gefütterter Schweine mit HALPHENschem Reagens eine Färbung gibt. 23 Tiere wurden in 4 Serien geteilt: Je 6 Tiere in I. u. II., 8 in Serie III. und 3 in Serie IV. Serie I. erhielt $^1/_4$ Pfund (engl.) Baumwollsamenmehl pro Tier u. Tag, Serie II. $^1/_2$ Pfund, Serie III. eine ca $^1/_5$ der Kornration betragende Menge; Serie IV. so viel, als den Tieren beigebracht werden konnte. In jeder Serie, ausgenommen IV., wurde am Ende der 2., 4., 6., 8., 10. und 12. Woche je ein Tier geschlachtet. Zwei Tiere der Serie IV. wurden nach 14 Wochen geschlachtet. Von den beiden in Serie III. zurückbleibenden Tieren wurde das eine 3 u. das andere 5 Monate nach Schluſs der Fütterungsperiode geschlachtet. Die Fütterungsperiode umfaſste 84 Tage. Die von einem Individuum gefressene Menge Baumwollsamenmehl betrug minimal 7,7 Pfund, maximal 154 Pfund. Die von einem Individuum aufgenommene Minimalmenge betrug 1,8 Pfund auf 100 Pfund Körpergewicht, die Maximalmenge 75 Pfund. Bei jedem Tiere wurde Schmalz dargestellt aus Proben des Fettes der Nieren, der Backe, des Rückens und der Eingeweide, zuweilen auch des Bauches. Alle Schmalzproben gaben eine deutliche in einigen Fällen eine sehr starke Färbung bei Behandlung mit HALPHENs Reagens. Die Intensität der Färbung, ausgedrückt in Prozenten Baumwollsamenöl, schwankte von 0,4—15%. Im allgemeinen gibt das Schmalz aus dem Nierenfett die stärkste, Schmalz aus dem Eingeweidefett die geringste Färbung. Bei den meisten Proben war die Intensität der Färbung beim Schmalz aus Rückenfett gröſser als beim Schmalz aus Backenfett Das farbgebende Prinzip des Baumwollsamenmehls wird in alle Teile des Tieres übertragen, wenn auch in ungleichem Maſse. Wird der Grad der Färbung in Prozenten Baumwollsamenöl ausgedrückt, so müssen die Art des Öles und die Bedingungen angegeben werden, unter denen die Vergleiche gemacht worden sind, weil die Farbintensität bei verschiedenen Ölen verschieden ist, und beim Abkühlen die Farbtiefe zunimmt. Ist die farbgebende Substanz einmal in dem Fette der Tiere abgelagert, so ist sie auſserordentlich beständig. Schmalz aus dem Fette des Tieres, das 3 Monate nach der letzten Fütterung mit Baumwollsamenmehl geschlachtet wurde, gab eine 4% Baumwollsamenöl entsprechende Färbung, während beim Schmalz aus dem Fette des Tieres, das 5 Monate nach Schluſs der Fütterungsperiode geschlachtet wurde, die Färbung 3% Baumwollsamenöl entsprach.

Von anderen Autoren ist gezeigt worden, daſs die drei verschiedenen farbgebenden Substanz des Baumwollsamenöls, welche die HALPHENschen, die BECCHIsche und die Rk. mit HNO_3 verursachen, unverändert sowohl in dem Körperfett verschiedener Tiere, als auch in dem secernierten Fette der Kühe abgelagert werden. Eine Anzahl Fütterungsverss. mit Baumwollsamenmehl haben ergeben, daſs dieses die Eigenschaften des Körperfettes wesentlich modifiziert, während andere Verss. darauf deuten, daſs die farbgebenden Substanzen unverändert in das Körperfett übergehen müssen, ohne daſs die chemischen und physikalischen Konstanten desselben verändert werden. Trotz der Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme kommen Vff. zu dem Schlusse, daſs die farbgebenden Substanzen durch Stoffwechselprozesse aus dem Baumwollsamenöl ausgeschieden werden, die Wirkungen des Stoffwechsels aber so eingreifende sein müssen, daſs die Endprodd. das Fett beim Übergang in dasselbe nicht wesentlich modifizieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 837—51. Juli. Chem. Lab. Washington. Agricult. College and School of Science.)

ALEXANDER.

Wilhelm Kropatschek, *Über die quantitative Methoxylbestimmung*. Die von GREGOR (Monatshefte f. Chemie **19**. 116; C. **98**. II. 510) abgeänderte ZEISELsche Methode (Monatshefte f. Chemie **6**. 989) gibt nach MOLL VAN CHARENTE (Rec. trav. chim. Pays-Bas **21**. 38; C. **1902**. I. 1028) unter den von GREGOR angegebenen Bedingungen nicht übereinstimmende Resultate, besonders wegen der Ausscheidung einer kristallinischen Substanz in der 10%igen As-Lsg. des Waschgefäſses. Vf. prüfte das

Verf. neuerdings, stellte den störenden Nd. eigens dar durch Erwärmen von CH_3J mit einer K_2CO_3-haltigen Kaliumarsenitlsg. auf 50—60° unter Durchleiten eines CO_2-Stromes u. charakterisierte die hexagonalen Kristalle als die *Verb.* $KJ + As_4O_6$ von RÜDORFF (Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**. 2673); in W. wl., in KOH l., in H_2SO_4 unter J-Abscheidung l., durch HCl zersetzbar; bei 110° beginnt die Zers. unter Bräunung, bei 200° vollständige Zers. unter Absublimieren von Arsenigsäureanhydrid.

Es ist wünschenswert, bei der Alkoxylbest. HJ zu verwenden, welche phosphorwasserstofffrei ist, und zu deren Darst. die Anwendung von P vermieden wurde. Vf. erhitzt dazu Ameisensäure mit J so lange zum Sieden ($J_2 + HCO_2H = 2HJ + CO_2$), bis der größte Teil des J aufgebraucht ist. Zwischen das Siedekölbchen und den Rückflußkühler schaltet er einen Extraktionsapp. mit Hahn, mittels welchen das wegsublimierende J durch die Ameisensäuredämpfe in das Kölbchen zurückgespült wird. Die HJ wird mehrmals im Vakuum umdestilliert. Ist sie dann in dieser Beziehung tadellos, so dürfte es gleichgültig sein, ob man nach dem ZEISELschen oder GREGORschen Verf. arbeitet. Enthält die HJ aber Phosphorwasserstoff, dann wird die GREGORsche Waschfl., vorausgesetzt, daß sie nicht mehr als 1—2% Arsenigsäureanhydrid enthält, Vorteile bieten. (Monatshefte f. Chemie **25**. 583—92. 29/7. [5/5.] Czernowitz. Univ.-Lab. von R. PŘIBRAM.) BLOCH.

Heinrich Bamberger, *Die Bestimmung des Methylalkohols im Formaldehyd.* Vf. hat die von GNEHM und KAUFLER (S. 262) veröffentlichte Methode mit dem alten Verf. der Dest. des Methylalkohols nach Kondensation mit Na-Disulfit verglichen. Letztere Methode gab 3—4% höhere Werte. Der Grund liegt darin, daß das Kondensationsprod. von Formaldehyd und sulfanilsaurem Natrium bei der Dest. in geringem Maße zersetzt wird, und der übergehende Formaldehyd, etwa 0,5 g. die Ergebnisse um 3—4% beeinflußt, während die Disulfitmethode den richtigen Methylalkoholgehalt gibt. Bei einer größeren Zahl von Unterss. kommt auch der Preis des sulfanilsauren Natriums schon in Betracht. (Z. f. angew. Ch. **17**. 1246 bis 1248. 26/8. [Juni.] Dresden. Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik d. Techn. Hochschule.) WOY.

R. O. Brooks, *Die schnelle Bestimmung von Cremor tartari und Weinsäurebackpulvern.* Nach der offiziellen (A. O. A. C.-)Methode zur Unters. von Backpulvern sind, außer der Best. von Gesamt- und verwertbarer CO_2, drei ziemlich umständliche Bestst. notwendig, und zwar Best. der Gesamtweinsäure nach der GOLDENBERG-GEROMONT-HEIDENHAINschen Methode, eine Kalibest. nach vorhergehender Best. der gemischten Chloride und eine Stärkebest. nach den vereinigten Methoden von SACHSSE und von ALLIHN. Da die GOLDENBERG-GEROMONT-HEIDENHAINsche Methode auf Backpulver nicht anwendbar ist, die die gewöhnlichen Fälschungsmittel (Alaun, Phosphate, Ca-Salze etc.) enthalten, hat Vf. die von E. und F. KENRICK (Journ. Americ. Chem. Soc. **24**. 928; C. **1902**. II. 928) angegebene polarimetrische Methode genau geprüft und sehr befriedigende Resultate erhalten. Über das Verhältnis der gebundenen Weinsäure zur freien Weinsäure, die häufig in sogenannten Cremor tartari-Pulvern enthalten ist, gibt diese Methode keinen Aufschluß. Bei Abwesenheit anderer K-Salze kann der Gehalt an Kaliumditartrat durch eine K-Best. ermittelt werden. Vf. fand, daß Kaliumditartrat schneller auch bei Anwesenheit von freier Weinsäure und Stärke in der Weise bestimmt werden kann, daß durch Titration mit eingestellter Säure zunächst der Gesamtalkaligehalt des vollkommen geschmolzenen Pulvers und dann der Dicarbonatgehalt des ursprünglichen Pulvers ermittelt wird. Die Differenz zwischen der der Gesamtalkalität des geschmolzenen Pulvers entsprechenden Menge CO_2 und der bei der Dicarbonatbest. gefundenen entspricht der vorhandenen Menge Kaliumditartrat. Aus dem so er-

mittelten Gehalt an Kaliumditartrat u. dem Gesamtweinsäuregehalte kann der Gehalt an freier Weinsäure berechnet werden.

Stärke kann ebenso genau und leichter, als durch Umwandlung in Dextrose und Best. des Kupferreduktionsvermögens, entsprechend den Angaben Mc Gills (Bulletin 65, Bureau of Chemistry S. 105) folgendermafsen bestimmt werden: 1 g des Pulvers wird mit 150 ccm 3%iger HCl 24 Stunden lang unter gelegentlichem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wird durch einen Goochschen Tiegel filtriert, gut mit k. W., dann mit A. und schliefslich einmal mit Ä. ausgewaschen, bei 110° 4 Stdn. lang getrocknet und gewogen. Nun wird verascht u. wieder gewogen. Der Gewichtsverlust ist das Gewicht der vorhandenen Stärke.

Die freie Weinsäure läfst sich qualitativ in durchaus befriedigender Weise durch Extraktion mit absol. A. nachweisen. Bei Ggw. von weniger, als 0,5% freier Weinsäure gibt das Extrakt mit NH_3 und einem Kristall $AgNO_3$ deutlichen Silberspiegel. Die Wolffsche Probe auf Weinsäure oder Tartrate (Ann. Chim. anal. appl. **4**. 263; C. **99**. II. 569) ist sehr unzuverlässig. Alle üblichen Verfälschungsmittel von Cremor tartari oder Backpulver geben die charakteristische Rotfärbung auch bei vollkommener Abwesenheit von Weinsäure oder Tartraten. In durchaus befriedigender Weise können freie oder gebundene Weinsäure durch Schütteln der Probe mit 10%ig. NH_3, Filtrieren u. Erwärmen mit einem $AgNO_3$-Kristall nachgewiesen werden. Der bei Ggw. von Weinsäure entstehende Silberspiegel wird durch kein Verfälschungsmittel des Cremor tartari und durch keinen anderen der gewöhnlichen Bestandteile der Backpulver hervorgerufen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 813—18. Juli. Centre Co., Pa., Lab. of the Pennsylvania State College Agricultur. Exp. Station.) Alexander.

L. M. Tolman, *Ein Vergleich der Halogenabsorption von Ölen bei den Methoden von Hübl, Wijs, Hanus und Mc Ilhiney.* Eine Unters. der verschiedenen Methoden zur Best. der Halogenabsorptionszahl von Ölen führte den Vf. zu folgenden Resultaten: 1. Mit den Wijs- u. Hanusschen Lsgg. werden bedeutend bessere Resultate erhalten, als mit der Hüblschen Lsg. — 2. Die Hanussche Lsg. gibt Resultate, die mit den vorhandenen Daten am genauesten übereinstimmen, doch ist ein Überschufs von 60—70% erforderlich, damit schnelle Einw. erfolgt. — 3. Die Wijssche Lsg. wirkt schneller und bedarf nur eines Überschusses von 35%, so dafs an Reagenzien und Zeit für die Titration gespart wird, gibt aber höhere Resultate. — 4. Sowohl bei der Hanusschen, wie bei der Wijsschen Lsg. genügt eine Einwirkungszeit von 30 Minuten. — 5. Essigsäure ist als Lösungsmittel geeigneter, als Tetrachlorkohlenstoff. — 6. Die Bromlsg., sowie Jodchlorid u. Jodbromid in CCl_4 geben für gewöhnlich keine befriedigenden Resultate. — 7. Für die Best. der Substitutionszahl ist Jodchlorid in CCl_4 die am meisten befriedigende Lsg. — 8. Da Jodchlorid u. Jodbromid bedeutend weniger flüchtig sind, als Brom, ist bei diesen Reagenzien die Gefahr für Verlust bedeutend geringer. (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 826—37. Juli. Food Lab. of the Bureau of Chemistry. U. S. Dep. of Agriculture.) Alexander.

Ferdinand Kopecky, *Die Chromhautpulverfrage.* Man kann ein geeignetes Chromhautpulver auch aus minderwertigen Teilen der Haut gewinnen, welche für die Bereitung von unchromiertem Pulver nicht in Betracht kommen. Vf. empfiehlt die Anwendung einer Chromlsg., die, berechnet auf das Blöfsengewicht, 10% Chromalaun, $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, k. gel., und 3,5% $Na_2CO_3 + 10H_2O$ enthält. Ein derartiges Pulver ergab bei *Eichenholzextrakten* nach den verschiedenen üblichen Rühr-, Schüttel- u. Filtermethoden gute Resultate, übereinstimmend

mit denen bei Verwendung von Freiberger Pulver, doch ist zu einem abschliefsenden Urteil über diese Arbeitsweise noch die Prüfung des Pulvers mit anderen Extrakten erforderlich. (Collegium **1904**. 211—14. 9/7. 217—22. 16/7. Leeds. Leder-Ind.-Abteil. d. Univ.) ROTH-Breslau.

Johannes Paessler, *Über die Ergebnisse von vergleichenden Gerbextraktanalysen.* Vf. hat nach den im Oktober vorigen Jahres in Frankfurt a. M. präziser gefafsten Vorschriften der Gerbmaterialanalyse (vgl. Collegium **1903**. 313. 353) verschiedene flüssige und feste Extrakte (19) a) in der Versuchsanstalt durch SLUYTER und DU BOIS-REYMOND, b) durch KLENK bei der Firma H. RENNER & Comp., Hamburg, und c) im chemischen Laboratorium der Fabriken DOERR & REINHARDT-Worms a. Rh. untersuchen lassen. Die Analysenresultate ergaben eine genügende Übereinstimmung, so dafs Vf. empfiehlt, die bezüglich der *Gerbmaterialanalyse* in Frankfurt a. M. gemachten Vorschläge in Turin zu Beschlüssen zu erheben unter Vornahme folgender Änderungen: a) Die Bestimmung von Wasser hat stets direkt zu erfolgen, b) zum Trocknen der Rückstände ist auch der MÖSLINGERsche Trockenschrank zuzulassen, und c) die Filter Nr. 605, extrahart mit $18^1/_2$ cm Durchmesser, sind anzuwenden, und die zu verwerfende Filtratmenge ist auf mindestens 300 ccm festzusetzen. (Collegium **1904**. 233—40. 30/7. 241—44. 6/8. 253—60. 13/8. und 267—68. 20/8. Freiberg i. S. Deutsche Vers.-Anst. für Lederindustrie.) ROTH-Breslau.

Technische Chemie.

C. Weigelt, *Beiträge zur Lehre von den Abwässern. III. Kleine Mitteilungen. 2. Über das Ausfällen von Eisen in Abwässern.* Vf. verweist auf ein Rheinisches Werk, bei dem die fast völlige Enteisenung der Abww. mit 16% Eisensalzen durch entsprechende Verdünnung mit Rheinw. gelingt. Eine Übertragung eines zur Enteisenung von elektrolytischen Kupferlaugen empfohlenen Verfahrens (vgl. R. v. WAGNERs Jahresbericht **1893**) — Durchblasen von Luft bei mindestens 35° — erwies sich als undurchführbar. Erfolgreicher ist die Verwendung von gemahlenem, kohlensaurem Kalk unter Einleiten von Dampf. Doch wäre auch ein solches Verf. bei grofsen Abwassermengen wegen der erforderlichen Erwärmung zu teuer. Event. wird man auch staubfein gepulverten Kalkstein, bezw. Kalkrückstände der Ammoniaksodafabriken verwenden können. Im Interesse der Reinerhaltung von Gewässern mit hohem Säurebindungsvermögen hält es aber Vf. für besser, saure eisenhaltige Abww. ohne Reinigung dem Vorfluter zu übergeben, vorausgesetzt, dafs man es mit einem wasserreichen Flufs zu tun hat, der die Entsäuerung u. Enteisenung alsbald besorgt. Durch den Zusatz von CaO oder $CaCO_3$ werden die Gewässer stärker verunreinigt, ohne fischereilich von Schaden zu sein. Allerdings sind auch die geringen Eisentrübungen fischereilich zu ertragen. Ein billiges Verf. zur Enteisenung besonders von Ferroverbb. steht noch aus. (Die Chem. Ind. **27**. 449—51. August. Berlin.) ROTH-Breslau.

Gustav Rauter, *Chemische Grofsindustrie und Industrie anorganischer Präparate.* Bericht über Fortschritte im 1. Vierteljahr 1904. (Chem. Ztschr. **3**. 503 bis 505. 1/6. u. 531—33. 15/6.) WOY.

Léon Guillet, *Chromstahle.* Untersucht wurden zwei Reihen von Chromstahlen, die eine (I.) mit 0,2, die andere (II.) mit 0,8% C; der Cr-Gehalt schwankte zwischen 0 und 40%. Die mikroskopische und die mechanische Prüfung der Stahle führte zu dem Resultat, dafs dieselben in folgende vier Klassen einzuteilen sind:

1. Perlit	I. 0— 7% Cr	II. 0— 5% Cr
2. Martensit oder Troostit	I. 7—15 „ „	II. 5—10 „ „
3. Martensit und Carbid	I. 15—20 „ „	II. 10—18 „ „
4. Carbid	I. >20 „ „	II. >18 „ „ .

Die Carbidstahle sind ihrer grofsen Brüchigkeit wegen nicht zu verwenden, die Martensitstahle ihrer grofsen Härte wegen nur in besonderen Fällen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **139**. 426—28. [16/8.*].) MITTASCH.

G. Heinzelmann, *Spiritus- und Preſshefenfabrikation.* Bericht über Fortschritte und Neuerungen im 2. Semester 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 640—45. 15/8.) WOY.

Prior, *Über neuere Maischverfahren.* Redner kritisiert das Dreimaischverf., das Kurzmaischverf. von WINDISCH, das Sudverf. von SCHMITZ und das Springmaischverf. von WINDISCH und teilt ein Verf. mit, welches ebenfalls den Vergärungsgrad zu regulieren gestattet, ohne irgend welchen Einfluſs auf den Gang des gewohnten Maischverf. auszuüben, welches den Zweck hat, die Überschüsse der im Malze vorhandenen Diastase wegzunehmen. Es geschieht dies durch Einschaltung eines dampfdichten Zwischengefäſses, in das man vor Beginn des Einmaischens einen Teil des Malzschrotes bringt. Dann leitet man Dampf zu und kocht die Mischung $^1/_4$ Stde. bis zur Zerstörung der Diastase. Diese Fl., mit W. verd., setzt man anstatt des Zubrühw. der aus dem übrigen Anteil Malz und kaltem W. wie gewöhnlich bereiteten Maische im Bottisch zu. Man kann nun das übliche Drei- oder auch Zweimaischverf. durchführen und je nach der Malzmenge, in der man die Diastase zerstört, höher oder nieder vergärende Würzen bereiten.

Vf. fand die Angaben LINGs bestätigt, daſs bei der *Einwirkung von Diastase auf Stärke* nur dann neben Maltose auch Glucose gebildet wird, wenn die verwendete Diastase zuvor in wss. Lsg. eine gewisse Zeitlang höheren Temperaturen bis zu 70° ausgesetzt gewesen ist. Die Resultate weisen auf die Ggw. von zwei Diastasen hin, einer Spaltungsdiastase und einer Verzuckerungsdiastase. Das Verhältnis der spaltenden zur verzuckernden Wirkung der Diastase erfuhr durch Erhitzen in der Art eine Veränderung, daſs nicht nur beide Eigenschaften abnahmen, sondern daſs das Verzuckerungsvermögen in weit höherem Grade verringert wurde als das Spaltungsvermögen. Das höheren Temperaturen gegenüber widerstandsfähigere Enzym verflüssigt und spaltet Stärke, das weniger widerstandsfähigere bildet daraus Zucker. Ob das eine Enzym mit der Gerstenglucose identisch ist, oder ob auch diese aus obigen 2 Enzymen in einem besonderen Verhältnisse besteht, müssen weitere Verss. lehren. Ferner spricht für die Ggw. zweier Enzyme der Umstand, daſs das Verhältnis des *Spaltungs- und Hydratierungsvermögens der Diastase im Grünmalz* in verschiedenen Stadien des Keimprozesses verschieden ist, und zwar scheint nach einigen Verss. zuerst vorwiegend Hydratierungsdiastase und erst später vorwiegend Spaltungsdiastase in gröſserer Menge gebildet zu werden. Zwischen dem von WINDISCH empfohlenen Springmaischverf. und demjenigen des Vfs. besteht also der Unterschied, daſs bei ersterem vorwiegend Verzuckerungsdiastase zerstört, das Verhältnis zwischen obigen beiden Diastasen zu Gunsten der Spaltungsdiastase vermindert wird, während im anderen Falle ein Teil der gesamten Diastase des Malzes zerstört wird. (Allgem. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikat. **1904**. Juni. [18/4.*] Sep. vom Vf. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. in Wien.) PROSKAUER.

Ed. Jalowetz, *Über den Einfluſs der Maischwassermenge auf die Zusammensetzung des Bieres.* Der Einfluſs der Menge Maischw. auf die Menge und auf das Verhältnis von Maltose und Dextrin ist ein sehr geringer. Beim Maischprozesse ist

mit der Abnahme der Würzekonzentration eine geringe Steigerung des Dextringehaltes zu beobachten. Für die Praxis folgt aus den Unterss., dafs man — soweit es sich um das Verhältnis von Maltose und Dextrin handelt — bezüglich des Einmaischwassers nicht zu ängstlich zu sein braucht. (Allgem. Z. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikat. **1904**. Mai. Sep. vom Vf. Österr. Vers.-Stat. u. Akad. f. Brauind. in Wien.) PROSKAUER.

G. Bornemann, *Fette und fette Öle.* Bericht über das 4. Vierteljahr 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 537—39. 15/6.) WOY.

O. Heller, *Theorie und Praxis der Deglycerinierung der Fette.* Eine Besprechung des Autoklaven-, TWITCHELL-, fermentativen- und des Kalkverf. nach Münchener Art (KREBITZ). (Seifenfabrikant **24**. 729—31. 27/7. 753—55. 3/8. 777 bis 779. 10/8. 801—2. 17/8. Berlin; Vortrag auf der XIII. ordentlichen Hauptversammlung des „Verbandes der Seifenfabrikanten" in Hamburg.) ROTH-Breslau.

R. Hodurek, *Zur Kenntnis der schweren Teeröle.* Vf. bespricht die verschiedenen Verwendungszwecke der schweren Teeröle und besonders eingehend die Holzimprägnierung, für die unter dem Namen „*Carbolineum*" oft sehr verschiedene Teeröle im Handel sich finden. Ein „geruchloses Carbolineum" einer rheinischen Firma bestand sogar nur aus 99% W. und 1% eines Nitrofarbstoffs. Den Gehalt an bitumenfreiem Kohlenstoff fand Vf. im westfälischen Kokereiteer zu durchschnittlich 2%; bei manchen Kokereiteeren sank der Gehalt an „suspendiertem Kohlenstoff", wie Vf. denselben nennt, auf 0,5%, im Gasteer beträgt derselbe 20—25%. Zur Best. des suspendierten C fällt Vf. 5 g Teer mit 200 ccm 90%ig. Bzl., erhitzt 5 Minuten zum Sieden, filtriert auf ein getrocknetes, gewogenes Filter, spült mit 100 ccm sd. Bzl. nach, trocknet bei 100° und wägt; diese Best. ergibt suspendierten Kohlenstoff + Bitumen. In einem zweiten Teil des Teers wird der C durch sorgfältiges Filtrieren durch bestes Filtrierpapier entfernt und in 5 g des Filtrats wie vorher gefällt. Die Differenz beider Beststt. ergibt den Gehalt an suspendiertem C. Zur Best. des C im Pech wird zunächst 1 g desselben mit 200 ccm Bzl. behandelt; hierauf werden 50 g Pech in 150 g Anthracenöl gel., filtriert und 4 g des Filtrats wie vorher mit 200 ccm Bzl. gefällt; die Differenz der Beststt. gibt den Gehalt an C. Reiner suspendierter C ergab 98% Glührückstand; die mit Bzl. gefällten Körper gaben 75% eines fest zusammengebackenen, koksartigen Rückstandes. Eine Benzinfällung ergab beim Glühen 58% stark aufgeblähten Koks. Vf. bespricht noch die weiteren Verarbeitungen der Teeröle in der Technik, doch mufs diesbezüglich auf das Original verwiesen werden. (Österr. Chem. Ztg. 7. 365 bis 370. 15/8.) ROTH-Breslau.

J. Paessler, *Gerberei.* Bericht über Fortschritte auf dem Gebiete der Gerberei im Jahre 1903. (Chem. Ztschr. **3**. 590—95. 15/7. 613—18. 1/8.) WOY.

F. A. Bühler, *Die Gewinnung von Gerbstoffextrakten.* Eine auch durch Zeichnungen veranschaulichte Darst. der deutschen Gerbstoffindustrie, ihrer Apparate und Arbeitsweise. (Die Chem. Ind. **27**. 478—87. Aug. Grünau.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 1a. Nr. 154516 vom 21/9. 1901. [9/9. 1904].
Heinrich Putz, Passau i. Bayern, *Verfahren zur Aufbereitung von Rohgraphit*

und anderen graphithaltigen Stoffen unter Verwendung von Mineralölen und Wasser. Um bei der Zerkleinerung des Rohgraphits die natürliche Größe der Graphitblättchen möglichst zu erhalten und dadurch aus dem *Graphitgneis* des bayrischen Waldes ein dem *Ceylongraphit* möglichst ebenbürtiges Prod. zu gewinnen, wird die Zerkleinerung bei Ggw. von *Mineralöl* (*Petroleum*) und W. vorgenommen, während die darauffolgende Scheidung des Graphits von den accessorischen Gemengteilen zunächst unter Zugabe einer größeren Menge W. und Öl in einer intermittierend arbeitenden Scheidetrommel unter öfterer Wiederholung der Auswaschung u. dann in einem mit Drahtnetz versehenen Wasserbehälter stattfindet, während schließlich die Trennung des Graphits von dem Öl, in welchem er sich, vom W. geschieden, angesammelt hat, in einem in fließendem W. hängenden Filtersack oder Drahtgewebekorb erfolgt.

Kl. 8m. Nr. 153640 vom 9/9. 1902. [9/9. 1904].

Hermann Schrader, Hönningen a. Rh., *Verfahren zum Beizen und Färben von Wolle.* Als Ersatz der teuren, bisher beim Beizen und Färben von Wolle mit metallischen Beizen verwendeten SS., wie *Weinsäure*, *Milchsäure* u. dgl., sollen nunmehr die organischen SS. der von Zucker befreiten *Melasseschlempe*, vorwiegend *Betainsäure* (Pat. 141564; vgl. C. **1903**. I. 1323) verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 154084 vom 14/3. 1902. [8/9. 1904].

Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung von Eisenoxyd oder Kiesabbrand als Kontaktsubstans.* Es hat sich ergeben, daß die Wirksamkeit der Eisenoxydkontaktmasse durch die Ggw. von *Arsen* wesentlich erhöht wird, u. wird daher nunmehr solches mit Arsen natürlich oder künstlich beladenes *Eisenoxyd* (*Kiesabbrand*) als Kontaktmasse benutzt. Die künstliche Beladung mit Arsen darf natürlich nicht so weit getrieben werden, daß die M. ihre Fähigkeit, noch Arsen aus den Röstgasen aufzunehmen und diese davon zu befreien, verliert. Ist arsenhaltige M. ohnehin vorhanden, so ist dafür Sorge zu tragen, daß sie mit nicht arsenhaltiger M. bis zu einem solchen Grade vermischt wird, daß die erwähnte Arsenaufnahme aus den Röstgasen noch in ausgiebiger Weise stattfinden kann.

Kl. 12m. Nr. 154498 vom 1/6. 1902. [10/9. 1904].

G. Schreiber, Gerstungen, *Verfahren zur Darstellung von Barytsalzen.* Um aus den durch Auslaugen der Bariumsulfatreduktionsschmelze (Schwefelbarium) erhaltenen, bekanntlich Barythydrat und Bariumsulfhydrat enthaltenden Laugen, in welchem sich leicht in W. wl. Doppelverbb. dieser beiden Körper bilden, und aus welchem in W. l. Barytsalze durch Umsetzung mit Erdalkali-, bezw. Alkalisalzen (Natronsalpeter, Chlornatrium) in technisch genügender Menge nicht abgeschieden werden können, dennoch hierzu geeignet zu machen, ist es erforderlich, das Barythydrat vorher, z. B. durch Behandeln der Laugen mit Schwefelwasserstoff oder mit Kohlensäure (im letzteren Falle bis die Lauge Phenolphtalein nicht mehr rötet) aus denselben zu entfernen und die Laugen darauf sehr hoch zu konzentrieren. Versucht man nun aber, die auf die eine oder die andere Art erhaltene verd. Lsg. von Bariumsulfhydrat durch Eindampfen über freier Flamme zu konzentrieren, so gelangt man bald an einen Punkt der Konzentration, bei welchem die Lauge sich dunkelrot färbt unter reichlicher Abscheidung von Kristallen, welche eine der erwähnten Doppelverb. ähnliche Zus. besitzen, während die Lauge Polysulfurete enthält. Diese Zers., welche einer vorteilhaften technischen Verwertung der Laugen außerordentlich hinderlich ist, läßt sich nun vermeiden, wenn man die Konzentration im Vakuum unter Luftabschluß vornimmt. Man erhält alsdann eine hochkonzen-

trierte, schwach gelblich gefärbte Lauge von reinem Bariumsulfhydrat, welche völlig frei von Polysulfureten oder Polysulfiden ist und vermöge ihrer hohen Konzentration mit l. Salzen der Alkalien oder des Calciums vollständige Wechselzersetzungen einzugehen vermag, unter B. von l. Barytsalzen und Alkali oder Erdalkalisulfhydrat, im Gegensatz zu den Legg. des Schwefelbariums in W., welche wegen ihrer geringen Konzentration solcher Umsetzungen nicht fähig sind.

Kl. 12n. Nr. 154085 vom 1/11. 1903. [7/9. 1904].

Lorenz Lucas, Hagen i. W., *Verfahren zur Reinigung der Zinklaugen von Eisen- und Manganverbindungen.* Die für die Gewinnung von *Zink* oder *Lithopone* aus *Zinklaugen* erforderliche, bisher durch Behandeln derselben mit Zinkoxyd oder -hydroxyd, basischem Zinksalz oder Calciumcarbonat in Ggw. eines Oxydationsmittels (Chlorkalk, Durchblasen von Luft, wobei in letzterem Falle die Entfernung des Mangans nicht gelingt) bewirkte Abscheidung von *Eisen* und *Mangan* aus diesen Laugen, gelingt nun glatt durch Behandeln der neutralen Laugen mit *Bleisuperoxyd*. Fördernd wirkt hierbei noch die Ggw. von etwas Zinkoxyd oder von durch Alkalien oder alkalischen Erden ausgefälltem Zinkoxydhydrat. Ein Überschuſs des Bleisuperoxyds ist infolge seiner praktischen Unlöslichkeit in der Lauge unschädlich. Da auch die aus dem Superoxyd durch Reduktion entstehenden Bleiverbb. praktisch unl. sind, ist es nicht erforderlich, die Bleiverbb. erst wieder aus der Lauge zu entfernen. Aus demselben Grunde ist eine Verunreinigung des Bleisuperoxyds durch Bleisulfat für den Prozeſs belanglos, und es läſst sich daher sehr gut der *Bleiakkumulatorenbodensatz* verwenden, der aus Bleisuperoxyd nebst Bleisulfat besteht, selbstverständlich nachdem er durch Waschen oder Neutralisieren von freier Schwefelsäure befreit ist. Da dieser Bodensatz leicht in groſsen Mengen als Abfallprod. zu haben ist u. auch nach seiner Verwendung zur Reinigung der Zinklaugen seinen vollen Metallwert behält, sind die Kosten dieser Reinigung sehr gering. Die Verwendung derartiger Gemische aus Bleisuperoxyd und -sulfat bietet gegenüber dem reinen Superoxyd noch den Vorteil, daſs die Reinigung der Zinklaugen schneller erfolgt, da sich die Ndd. rascher zu Boden setzen. Es erklärt sich dies in einfacher Weise dadurch, daſs für eine bestimmte Oxydationswirkung, also auch für die Fällung einer bestimmten Menge Eisen und Mangan ein gröſseres Gewicht von Bleisuperoxyd und -sulfatgemisch nötig ist als von reinem Superoxyd. Infolge dessen enthält, auf dieselbe Menge Mangan und Eisenverbb. berechnet, der erstere Nd. mehr Blei als der letztere, hat daher ein höheres, spezifisches Gewicht.

Kl. 18a. Nr. 154026 vom 5/7. 1903. [7/9. 1904].

W. August Hoffmann, Rombach i. Lothr., *Verfahren zur Ausnutzung ungereinigter Hochofengichtgase.* Die Ausnutzung der mit Staub beladenen Hochofengichtgase erfolgt dadurch, daſs man die Gase unmittelbar in *Drehrohröfen* überleitet, woselbst sie unter Zufuhr von Luft vollständig verbrennen und die vorhandenen festen Staubteilchen unter der hierbei entwickelten Hitze zum Sintern u. Schmelzen bringen. Unter der vorherrschenden kreisenden Gasströmung kleben die niederfallenden Teilchen aneinander u. vereinigen sich zu Rollkörpern, wobei sie gleichzeitig die flüchtigen, bezw. leichteren, durch die kreisende centrifugale Gasströmung gegen die Ofenwandung getriebenen Staubmassen vollständig aufnehmen. Dabei kann der nachher zum Abkühlen des in Glut befindlichen Ofens erforderliche kalte Luftstrom infolge der im Ofen aufgenommenen Hitze ohne weiteres als Gebläsewind für den Hochofen verwendet werden, so daſs eine besondere Winderhitzungsanlage überflüssig wird, insbesondere, wenn mehrere Drehrohröfen abwechselnd zum Verbrennen der Gichtgase und zum Vorwärmen des Gebläsewinds benutzt werden. Sollte in

einzelnen Fällen die hierzu erforderliche Hitze nicht erreicht werden, so wird dem Gichtgasluftgemisch Kohlenstaub, Petroleum oder dergl. Brennstoff beigemischt.

Kl. 21f. Nr. 154262 vom 15/4. 1903. [8/9. 1904].

Alexander Just u. **Franz Hanaman**, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen.* Die Herst. von Glühkörpern aus Wolfram oder Molybdän geschieht in der Weise, daſs man einen Kohlefaden im Dampf von Oxyhalogenverbb. genannten Metalle bei Anwesenheit von wenig freiem Wasserstoff mittels hindurchgeschickten Stromes auf eine hohe Temperatur bringt, wobei die Kohle durch *Wolfram*, bezw. Molybdän gemäſs den Gleichungen:

$$WO_2Cl_2 + C_2 + H_2 = 2HCl + 2CO + W \quad \text{oder}$$
$$WOCl_4 + C + 2H_2 = 4HCl + CO + W$$

vollkommen ersetzt wird. Ist einmal die Kohle vollkommen durch Wolfram ersetzt, so verstärkt man zweckmäſsig den Wasserstoffstrom, und das Wolfram schlägt sich nunmehr auf dem gebildeten Wolframfaden, denselben verstärkend u. ausgleichend, nieder im Sinne der Gleichungen:

$$WO_2Cl_2 + 3H_2 = 2H_2O + 2HCl + W \quad \text{oder} \quad WOCl_4 + 3H_2 = 4HCl + H_2O + W.$$

Bedingung zum Zustandekommen dieser Rkk., bei welchen die Kohle durch Wolfram ersetzt wird, ist Überschuſs von Oxychlorid, das Vorhandensein von sehr wenig freiem Wasserstoff u. eine hohe Temperatur des Kohlefadens. Bei Überschuſs von Wasserstoff u. zu niedriger Temperatur wird nur das Oxychlorid allein reduziert, ohne daſs der Kohlenstoff in Rk. tritt. Bei *Molybdän* verlaufen die Rkk. analog.

Kl. 21f. Nr. 154413 vom 12/6. 1903. [8/9. 1904].

Albrecht Heil, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung feinster Glühfäden aus Osmium.* Man bringt einen fertigen Osmiumfaden von der bisher auf der Strangpresse erhältlichen Dicke als Anode in eine galvanische Zelle, welche mit verd. Schwefelsäure oder dergleichen als Elektrolyt und einer Kathode aus Kohle oder dergleichen versehen ist. Beim Durchgang des Stromes wird der die Anode bildende Faden oxydiert; das Oxyd löst sich ab, u. so reduziert sich nach u. nach in auſserordentlich gleichmäſsiger und sicherer Weise die Stärke des Fadens zur beliebigen Feinheit. Für die Beschickung der Zelle sind etwa 3 Volt nötig. Bei dieser Herst. der dünnen Fäden geht das oxydierte und in der Schwefelsäure in Suspension gehaltene Osmium nicht verloren, sondern es sammelt sich am Boden der Zelle an und kann so wieder gewonnen werden. Die Fäden erlangen einen auſserordentlich hohen Wirkungsgrad als *Glühfäden*, wenn ihr Durchmesser nur wenige Hundertstel Millimeter beträgt.

Kl. 22i. Nr. 154289 vom 27/6. 1901. [7/9. 1904].

Franz Jeromin, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Kaseïneklebemittels.* Die Ergiebigkeit des bekannten Klebemittels wird nun wesentlich erhöht, wenn das mit Kalkhydrat, W. u. Wasserglas in bekannter Weise zu mischende *Kaseïn* vorher bei gewöhnlicher Temperatur mittels einer zur B. des neutralen Kaseïnats nicht hinreichenden geringen Menge Kalkhydratwassers zur Aufquellung gebracht wird.

Kl. 29b. Nr. 153817 vom 28/1. 1904. [7/9. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 152743 vom 2/7. 1903; vgl. C. **1904**. II. 381.

Fürst Guido Henckel von Donnersmarck, Neudeck, O.-S, *Verfahren zur Her-*

stellung von künstlichen Fäden aus Viscose. Das Verf. des Hauptpatentes kann nun auch in der Weise ausgeführt werden, dafs man die Metallsalze unmittelbar dem Ammoniumsalzbade hinzufügt.

Kl. 30 h. Nr. 153995 vom 25/6. 1903. [8/9. 1904].

Arnold Schereschewsky, Wien, *Verfahren zur Herstellung feinster, unbeschränkt haltbarer Emulsionen von Quecksilber oder sich ähnlich verhaltenden Metallen.* Das Verf. bezweckt die Herst. feinster haltbarer Emulsionen von untermikroskopisch bis mikroskopisch kleinen Metallteilchen durch Zerstäubung der Metalle in geschmolzenen Fetten u. dgl., und Erstarrenlassen der erhaltenen Massen zu einer Creme, Salbe, Gallerte, besonders zu pharmazeutischen Zwecken, und besteht darin, dafs man den elektrischen Lichtbogen von einer Anode aus Eisen, Platin oder dergleichen zu einer Kathode aus metallischem Quecksilber oder einem sich ähnlich verhaltenden Metalle in einem Medium übertreten läfst, welches, wie Fette, Vaseline, Lanolin, Talg, Unschlitt u. dgl. beim Durchgang des Lichtbogens flüssig ist und beim Abkühlen erstarrt.

Kl. 40 a. Nr. 154235 vom 28/6. 1902. [10/9. 1904].

Gustave Gin, Paris, *Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus den bei der Behandlung von oxydierten Kupfererzen mit einer Lösung von schwefliger Säure entstandenen Lösungen.* Wird geröstetes Kupfererz mit einer Lsg. von schwefliger S. ausgelaugt, so erhält man eine gesättigte Lsg. von *schwefligsaurem Kupferoxydul* und *schwefligsaurem Kupferoxyd*, sowie eine gewisse Menge schwefligsaures und schwefelsaures Eisenoxydul. Das schwefligsaure Eisenoxyd wandelt sich bei einem Überschufs von schwefliger S. nach folgender Gleichung um:

$$Fe_2O_3SO_2 + SO_2 = FeSO_4 + FeSO_3.$$

Wird nun eine solche Lsg. unter Druck (10 kg) auf 180° erhitzt, so scheidet sich das schwefligsaure und schwefelsaure Eisenoxydul als bei dieser Temperatur vollkommen unl. nieder; das schwefligsaure Kupfer wird gemäfs der Gleichung:

$$Cu_2SO_3 + CuSO_3 = 2Cu + CuSO_4 + SO_2$$

gespalten und scheidet zwei Drittel seines Kupfers in metallischem Zustande aus, während sich gleichzeitig *schwefelsaures Kupferoxyd* bildet. Die rückständige trübe Fl. wird unter ihrem eigenen Drucke durch eine geheizte Filterpresse oder dergl. gedrückt, wonach man eine Lsg. von Kupfersulfat und einen Nd. von metallischem Kupfer, schwefligsaurem und schwefelsaurem Eisenoxydul erhält, welch' letztere von dem Kupfer durch einfaches Waschen getrennt werden.

Kl. 48 a. Nr. 154492 vom 30/6. 1900. [8/9. 1904].

Jules Meurant, Arlon (Belgien), *Verfahren zur elektrolytischen Versinkung von Eisen.* Um einen festhaftenden Zinküberzug auf elektrolytischem Wege auf Eisen zu erzeugen, wird dem Zinksalzbad (z. B. Chlorzinklsg.) irgend eine Gummiart (*arabisches Gummi*, *Arabin*, *Kirschgummi*, *Bassorin* u. dergl.) zugesetzt; dabei soll nur eine aufserordentlich geringe Badspannung ($^1/_4$—$^3/_4$ Volt) erforderlich und das Bad selbst von unbegrenzter Dauer sein; es bleibt beständig klar, und man braucht ihm nur ab und zu das ausgeschiedene Metall und das durch Verdunsten verloren gegangene W. zuzugeben.

Schluſs der Redaktion: den 5. September 1904.

Gottschalk (V. H.) und Roesler (H. A.), Wirkung der Seife auf Calcium- und Magnesiumlegg. 915.
Ford (A. P.) und Willey (O. G.), Best. von Schwefel im Eisen 916.
Warburg (E.) und Lilienfeld, Spektralanalytischer Nachw. des Argons in der atmosphärischen Luft 917.
Schreiner (O.), Best. von Phosphaten in wss. Boden- und Pflanzenextrakten 917.
Müller (A.), Kohlenstoff- und Schwefelbest. in Stahl und Eisen 917.
Donau (J.), Mikrochemischer Nachw. des Goldes mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser 918.
Fulmer (E.), Rk. des Fettes von mit Baumwollsamenmehl gefütterten Schweinen mit Halphens Reagens 918.
Kropatschek (W.), Quantitative Methoxylbest. 919.
Bamberger (H.), Best. des Methylalkohols im Formaldehyd 920.
Brooks (R. O.), Schnelle Best. von Cremor tartari und Weinsäurebackpulvern 920.
Tolman (L. M.), Vergleich der Halogenabsorption von Ölen bei den Methoden von Hübl, Wijs, Hanus und MacIlhiney 921.
Kopecky (F.), Chromhautpulverfrage 921.
Paessler (J.), Ergebnisse von vergleichenden Gerbextraktanalysen 922.

Technische Chemie.

Weigelt (C.), Ausfällen von Eisen in Abwässern 922.
Rauter (G.), Chemische Grofsindustrie und Industrie anorganischer Präparate 922.
Guillet (L.), Chromstahle 922.
Heinzelmann (G.), Spiritus- und Preßhefenfabrikation 923.
Prior, Neuere Maischverf. 923.
Jalowetz (E.), Einfluß der Maischwassermenge auf die Zus. des Bieres 923.
Bornemann (G.), Fette und fette Öle 924.
Heller (O.), Theorie und Praxis der Deglycerinierung der Fette 924.
Hodurek (R.), Schwere Teeröle 924.
Paessler (J.), Gerberei 924.
Bühler (F. A.), Gewinnung von Gerbstoffextrakten 924.

Patente.

Putz (H.), Aufbereitung von Rohgraphit und anderen graphithaltigen Stoffen unter Verwendung von Mineralölen und W. 924*.
Schrader (H.), Beizen u. Färben von Wolle 925*.
Verein chemischer Fabriken in Mannheim, Darst. von Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung von Eisenoxyd oder Kiesabbrand als Kontaktsubstanz 925*.
Schreiber (G.), Darst. von Barytsalzen 925*.
Lucas (L.), Reinigung der Zinklaugen von Eisen- und Manganverbb. 926*.
Hoffmann (W. A.), Ausnutzung ungereinigter Hochofengichtgase 926*.
Just (A.) und Hanaman (F.), Darst. von Glühkörpern aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen 927*.
Heil (A.), Darst. feinster Glühfäden aus Osmium 927*.
Jeromin (F.), Darst. eines Kaseïneklebemittels 927*.
Henckel von Donnersmarck (Fürst G.), Darst. von künstlichen Fäden aus Viscose 927*.
Schereschewsky (A.), Darst. feinster, unbeschränkt haltbarer Emulsionen von Quecksilber oder sich ähnlich verhaltenden Metallen 928*.
Gin (G.), Gewinnung von Kupfer aus den bei der Behandlung von oxydierten Kupfererzen mit einer Lsg. von schwefliger Säure entstandenen Lsgg. 928*.
Meurant (J.), Elektrolytische Verzinkung von Eisen 928*.

Namenregister.

Abegg, R. 872.
Baer, J. 914.
Bamberger, H. 920.
Bandrowski, F. R. v. 912.
Beebe, S. P. 914.
Behrend, R. 896.
Bexheft, A. 909.
Bodländer, G. 871.
Böhm-Wendt, C. 873.
Bornemann, G. 924.
Borstelmann, P. 888.
Bosch, E. 900.
Boudouard, O. 882.
Brooks, R. O. 920.
Bruni, G. 869.
Bühler, F. A. 924.
Bühner, A. 904.
Burton, E. F. 874.
Cameron, A. 892.
Cartaud, G. 878.
Chabot, J. J. T. 874.
Danneel, H. 872.
Dewar, J. 877.
Donath, J. 914.
Donau, J. 918.
Einhorn, A. 898.
Fichter, F. 883.
Fittig, R. 884.
Ford, A. P. 916.
Fulmer, E. 918.
Genersich, W. von 881.
Gies, W. J. 910.
Gillot, H. 890.
Gin, G. 928.
Gonnermann, M. 909.
Gottschalk, V. H. 915.
Grittner, A. 915.
Gröger, M. 878.
Grossmann, H. 879. 913.
Grüneisen, E. 872.
Grunmach, L. 875.
Guareschi, I. 883. 905.
Guillet, L. 922.
Gutbier, A. 892.
Hadorff, K. 888.
Hallwachs, W. 875.
Hanaman, F. 927.
Hawk, P. B. 910.
Heil, A. 927.
Heinisch, W. 909.
Heinzelmann, G. 923.
Heller, O. 924.
Hemmelmayr, F. v. 907.
Henckel v. Donnersmarck, G. 927.
Hervieux, Ch. 909.
Herz, W. 869.
Herzig, J. 907.
Hinds, J. I. D. 915.
Hodurek, R. 924.
Hofmann, A. 875.
Hoffmann, W. A. 925.
Hoitsema, C. 880.
Irvine, J. C. 891. 892.
Jalowetz, E. 908. 923.
Jeromin, F. 927.
Just, A. 927.
Kohlrausch, F. 872. 890.
Konek, F. v. 915.
Kopecky, F. 921.
Kowalski, J. de 869.
Krämer, H. 879.
Kremann, R. 876.
Kropatschek, W. 919.
Küster, F. W. 876.
Ladenburg, E. 874.

Lemoult, P. 883.
Lepère, E. 887.
Liebermann, L. 880. 881. 882.
Lilienfeld 917.
Lougouinine, W. 900.
Lucas, L. 926.
Lurie, M. 888.
Mansfeld, G. 914.
Manuelli, A. 869.
Mathews, A. P. 910.
Meinhard 913.
Meurant, J. 928.
Micko, K. 913.
Müller, A. 917.
Münch 877.
Mylius, F. 890.
Oechsner de Coninck, W. 878. 879.
Pacottet, P. 913.
Padoa, M. 906.
Paessler, J. 922. 924.
Paschen, F. 879.
Paulesco, N. C. 912.
Pfister, A. 883.
Piccinini, G. 902.
Porcher, Ch. 909.
Prettner, A. 898.
Prior 908. 911. 923.
Purdie, Th. 891.
Putz, H. 924.
Rauter, G. 922.
Regener, E. 873.
Roesler, H. A. 915.
Rohde, G. 900.
Rühle, H. 913.
Schereschewsky, A. 928
Schrader, H. 925.
Schreiber, G. 925.
Schreiner, O. 917.
Schultz, G. 900.
Siegfried, M. 908.
Siemonsen, L. 892.
Stadlmayr, F. 889.
Stewart, G. N. 911.
Tolman, L. M. 921.
Tscherne, R. 907.
Vandenberghe, A. 870.
Verein chem. Fabriken in Mannheim 925.
Viala, P. 913.
Warburg, E. 873. 917.
Weigelt, C. 922.
Willey, O. G. 916.
Zdanowski, B. 869.
Zellner, J. 909.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluss der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 8. September 1904.

12h. B. 34098. **Gase**, Verfahren zur Durchführung endothermisch verlaufender Reaktion in — und Gasgemischen unter Anwendung des elektrischen Lichtbogens. Kristian Birkeland, Christiania. 4/4. 1903.

12o. F. 18282. **Aldehyde**, Verfahren zur Darstellung von —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 9/12. 1903.

26d. R. 18182. **Schwefelkohlenstoff**, Verfahren zur Entfernung von — aus Leucht- und Heizgasen. Rositzer Zucker-Raffinerie Rositz, S.-A. 18/5. 1903.

30i. E. 9579. **Quecksilbersalz-Präparate**, Verfahren zur Herstellung in Wasser leicht auflösbarer, Metalle nicht angreifender —; Zus. z. Pat. 121656. Max Emmel, München. 30/10. 1903.

12. September 1904.

12q. B. 35521. **Säurenitrile**, Verfahren zur Darstellung von —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 24/10. 1903.

12q. G. 19160. **Doppelverbindungen**, Verfahren zur Darstellung kristallisierter — von Phenolalkalisalzen mit Phenolen; Zus. z. Anm. G. 18625. Dr. Curt Gentsch, Vohwinkel, Kr. Mettmann. 21/9. 1903.

18a. F. 18078. **Eisen**, Verfahren zur direkten Erzeugung von — und Stahl im Drehrohrofen. Dr. Emil Fleischer, Dresden-Strehlen. 12/10. 1903.

Klasse:

22a. K. 25254. **Disazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines Wolle direkt violettschwarz färbenden —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 23/8. 1903.

22a. K. 25844. **Monoazofarbstoff**, Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden —. Kalle & Co., Biebrich a. Rh. 23/8. 1903.

22b. F. 17821. **Anthrachinonreihe**, Verfahren zur Darstellung von grünen Farbstoffen der —. Farbwerke vorm Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 22/7. 1903.

39b. K. 26332. **Vulkanisierte Gummiabfälle**, Verfahren zur Wiederbrauchbarmachung von — Adolf Kittel, Wien. 21/11. 1903.

40a. L. 18372. **Zink**, Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von — in elektrischen Strahlungsöfen; Zus. z. Pat. 148439. Trollhättans Elektriska Kraftaktiebolag, Stockholm. 3/5. 1901.

15. September 1904.

22b. B. 36110. **Naphtalinreihe**, Verfahren zur Darstellung von blauschwarzen löslichen Farbstoffen der —. Badische Anilin- und Soda-Fabr. Ludwigshafen a. Rh. 8/1. 1904.

57b. F. 17610. **Photographische Entwickler**; Zus. z. Pat. 149128. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 25/4. 1901

78c. V. 4865. **Nitrozellulose**, Verfahren zur Herstellung von —. Patronenfabrik „Saxonia" G. m. b. H., Cöln a. Rh. 18/10. 1902.

Chemische Laboratorien
aller wissenschaftlichen und Industriezweige
richtet ein und ergänzt
A. Eberhard vorm. R. Nippe
Berlin NW. 40.
Preislisten und Kostenanschläge auf Wunsch.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenzlehre Schlufssteinlegung

von **Ludwig Zeschko,**
Verf. von „Neue chemische Theorie".

I.

35 Seiten in -8. Preis 1 Mark.

Grosse Fabrik,
für **Blech- u. Eisenbauten**
besonders leistungsfähig,
sucht
geeignete Kraft.
die im Abschluss von Geschäften gewandt ist und Aufträge hereinholt. Gefl. Off. sub **B. G. 5422** beförd. **Daube & Co.,** G. m. b. H., **Berlin W. 8**

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.

Nr. 13. S. 929–968.

Chemisches Central-Blatt.

1904. Bd. II.

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben

von der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Dr. **A. Hesse**
in Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.

Ständige Mitarbeiter die Herren: Dr. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. BURIAN in Leipzig. — Ing.-Chemiker P. DAUGE in Riga. — Dr. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Dr. FR. ETZOLD in Leipzig. — Prof. J. HAZARD in Leipzig. — Dr. HELLE in Charlottenburg. — Dr. HENLE in Krefeld. — Dr. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. M. KRÜGER in Charlottenburg. — Dr. O. LUTZ in Riga. — Dr. MACH in Marburg. — Dr. A. MEUSSER in Charlottenburg. — Dr. MITTASCH in Ludwigshafen a. Rh. — Dr. NEUBERG in Berlin. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Prof. Dr. B. PROSKAUER in Charlottenburg. — Dr. W. A. ROTH in Berlin. — Dr. ROTH in Breslau. — Reg.-Rat Dr. U. SACHSE in Berlin. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Berlin. Dr. R. WOY in Breslau.

Commissions-Verlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

75. Jahrgang (5. Folge. 8. Jahrgang) 1904. II.

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnements-Preis pro Band 30 Mark. Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

Inhalt.

Apparate.

Kutscher (F.) u. Otori, App. für Schmelzpunktsbest. hochschmelzend. Substanzen 929.
Goske (A.), Literkolben 929.
Vosatka, Bürettengestelle 929.
Morse (H. N.) u. Frazer (J. C. W.), Elektrischer Ofen 929.
Schönrock (O.), Prüfung v. Saccharimetern 930.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Johnson (K. R.), Nernst-Planckschе Theorie über die Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lsgg. 930.
Quincke (G.), Doppelbrechung der Gallerte 930.
Padoa (M.) u. Galeati (D.), Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz fremder Substanzen 931.
Nernst (W.) u. Barratt (J. O. W.), Elektr. Nervenreizung durch Wechselströme 931.
Skinner (Cl. A.), Beziehung zwischen dem Elektrodenfall in Gasen und der Spannungsreihe 931.
Lorenz (R.) und Fausti (G.), Best. einer Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares 932.
Riecke (E.) u. Stark (J.), Wanderung von Metallionen im Glimmstrom in freier Luft 932.
MacClung (R. K.), Relativer Betrag der Ionisation in Gasen, hervorgerufen durch Röntgenstrahlen verschiedener Typen 932.
Drude (P.), Optische Eigenschaften und Elektronentheorie 933.
Berthelot (D.), Wahrscheinlichster Wert der für den Zustand vollkommener Gase charakteristischen Konstante R 934.
Nernst (W.), Zahlenwerte wichtiger physikochemischer Konstanten 934.
MacClelland (J. A.), Vom Radium ausgesandte Emanation 935.
Magini (R.), Einfluſs der Konfiguration und der molekularen Bindung auf die ultravioletten Absorptionsspektren 935.
Hecht (H.), Best. der Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leitender Körper 935.

Anorganische Chemie.

Mott (W. R.), Einzelpotentiale der Halogenelemente 936.

Lewis (P.), Nachleuchten von Metalldämpfen in Stickstoff 937.

v. Wittorff (N.), Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO 938.

Duhem (P.), Fliefsende Metalle 938.

Castoro (N.), Darst. kolloidaler Metalle 938.

Wood (R. W.), Best. der anomalen Dispersion von Na-Dampf 939.

Meyer (R. J.), Reindarst. der Ceriterden mit Hilfe ihrer Alkalidoppelcarbonate 939.

Margosches (B. M.), Silbermonochromat 940.

Jordis (E.) und Vierling (H.), Oxydation von Ferrosalzlsgg. 940.

Oechsner de Coninck (W.), Kobaltchlorür 941.

Euler (H.), Elektr. Potential des Ni und Te 941.

Brooks (H.) und Rutherford, Abnahme der Radioaktivität von Thorium, Radium, Aktinium 942.

Bonsdorff (W.), Ammoniakhydroxyde des Cu, Ni, Kd, Zn, Ag 942.

Organische Chemie.

Oddo (B.), Einw. von Acetylen auf Phenylmagnesiumbromid 943.

Schober (W. B.), Propantrisulfosäure 944.

Bruni (G.) u. Trovanelli (A.), Feste Lsgg. 944.

Swarts (F.), Fluorhaltige Alkylamine 944.

Henry (L.) und Dewael (A.), Kohlenstoffstickstoffsystem $>C:N-$ mit doppelter Bindung 945.

Litterscheid (F. M.) und Thimme (K.), Einw. von Chlorwasserstoff auf wss. Formaldehydlsg. und Trioxymethylen 945. — Rkk. der Chlormethylalkyläther 948.

Kitt (M.), Elaeomargarinsäure 949.

Stanĕk (Vl.), Best. des Betains durch eine Lsg. von Jod in Jodkalium 950.

Jackson (C. L.) u. Smith (P. Sh.), Derivv. des Trichlortrinitrobenzols 950.

Jones (H. O.), Verbb., die ein asymmetrisches Stickstoff- und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten 952.

Jones (H. O.) u. Millington (J. P.), Räumliche Konfiguration dreiwertiger Stickstoffverbb. 952.

Scarpa (O.), Viskosität der Lsgg. von W. und Phenol 953.

Hessler (J. C.), Phenylmalonsäurenitril 953.

Bruni (G.) und Tornani (E.), Pikrate von ungesättigten Verbb. 954.

Balbiano (L.) und Angeloni (L.), 1,3-Dimethylcyklohexan, ein Deriv. der Kampfersäure 955.

Johnson (T. B.) u. Clapp (S. H.), Synthese von 2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin 955.

Skraup (Z. H.), Hydrolyse des Kaseïns durch Salzsäure 957.

Physiologische Chemie.

Mack (W. R.), V. von Pepton in Pflanzensamen 959.

Segale (M.), Nachweis von Arsen in den Geweben mittels der biologischen Methode 959.

Kossel (A.) und Dakin (H. D.), Fermentative Harnstoffbildung 959.

Schittenhelm (A.), Harnsäurebildung in Gewebsauszügen 960.

Salkowski (E.), Harn und Stoffwechsel der Herbivoren. V. von Allantoin. Indikanbest. 960.

Dreser, Gefrierpunkts- u. Leitfähigkeitsbest. des Harns 960.

Salkowski (E.), Verhalten der Asparaginsäure im Organismus 961.

Analytische Chemie.

Nasini (R.) und Anderlini (F.), Spektroskopische Beobachtungen bei sehr hohen Temperaturen 961.

Milbauer (J.) und Stanĕk (Vl.), Quantitative Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und von aliphatischen Aminen 962.

Salaskin (S.) und Pupkin (Z.), Blutalkaleszenzbest. 962.

Marcusson (J.), Best. des Wasser- und Säuregehaltes von Schmierfetten (konsistenten Fetten) 962. — Wollfettoleïne 962.

Recchi (V.), Analyse der Zündmischung 963.

Technische Chemie.

Dralle (Ch.), Glasindustrie 963.

Pietrusky (K.), Schlackenzementindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika 963.

Gary (M.), Sandfestigkeit der Zemente 964. — Verss. mit Gipsmörteln 964.

Herzfeld (A.), Lagerungsverss. mit Rübenzucker 964.

Heller (O.), Seifenindustrie 964.

Schwalbe (C.), Farbstoffe 964.

Andés (L. E.), Kunstschellacke 964.

Patente.

Spence (P.) & Sons lim., Gewinnung von Titansesquichlorid in in W. II. fester Form 964*.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. F. Schering), Darst. von chlorfreier festem Kampfen 965*.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Reindarst. wasserunl. Aldehyde der aromatischen Reihe 965*.

Eskrigge (R. J.) u. Dirlam (C.) & Co. Darst von Klareis 965*.

Simmersbach (O.), Metallgewinnung aus Erzen; direkte Eisenerzeugung 965*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. eines orangefarbigen Schwefelfarbstoffs 966*. — Darst. eines blauen Schwefelfarbstoffs 966*.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Darst. eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs 966*.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Darst. von Chinolinfarbstoffen 967*. — Darst. von bromiertem Indigo 967*.

Chemisches Central-Blatt.

1904 Band II. Nr. 13. 28. September.

Apparate.

Fr. Kutscher und **Otori**, *Ein Apparat für Schmelzpunktsbestimmung hochschmelzender Substanzen.* Statt eines Gefäßes mit Badflüssigkeit benutzen die Vff. einen Quarzkolben mit eingehängtem Reagensglas aus gewöhnlichem Material; letzteres enthält das Thermometer und das Schmelzpunktröhrchen in üblicher Weise. Bei dieser Art der Erhitzung im doppelten Luftmantel können auch Bestst. des Explosionspunktes bei Anwendung weiter konischer Schmelzröhrchen gefahrlos vorgenommen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 193—94. 24/7. [18/6.] Marburg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

A. Goske, *Ein neuer Literkolben.* Der Hals des Kolbens trägt eine Teilung für 80 ccm. Mit Hilfe dieser Teilung kann man die bei Herst. von Normallsgg. nötigen Verdünnungen im Literkolben selbst ausführen. Zu beziehen von Dr. HEINRICH GÖCKEL, Berlin W. (Chem.-Ztg. **28**. 795. 24/8.) WOY.

Vosatka, *Bürettengestelle.* Das Bürettengestell besteht aus einer Führungsstange, auf welcher der eigentliche Bürettenhalter auf und ab gleitet; dieser hat auf jeder Seite je eine federnde Metallhülse, welche mittels Schrauben zugezogen oder gelockert werden kann. Man lockert nun die Metallhülse durch Drehung der Schraube nach rechts, steckt die eigens für die Gestelle hergestellte Bürette, die unten in eine massive Verlängerung ausläuft, in die Hülse u. zieht letztere durch Drehung der Schraube nach links zu. Die Büretten können beliebig hoch oder niedrig gestellt werden, sie stehen vollkommen fest und vertikal, die Skala ist in ihrem ganzen Umfange sichtbar, u. das Gestell nimmt bei geringem Gewicht einen kleinen Raum ein. Zu beziehen durch ALOIS KREIDL, Prag. (Chem.-Ztg. **28**. 795. 24/8.) WOY.

H. N. Morse und **J. C. W. Frazer**, *Ein neuer elektrischer Ofen und die Anwendung elektrischer Heizung für verschiedene andere Zwecke im Laboratoriumsgebrauch.* Vff. beschreiben eingehend die Konstruktion eines elektrischen Ofens, bei dem zur Erzeugung hoher Temperaturen der Widerstand von Platindraht benutzt worden ist. Es wird u. a. darauf hingewiesen, daß ein genau kalibrierter Widerstandsofen theoretisch ein sehr geeignetes Instrument für das Studium bei hohen Temperaturen verlaufender Rkk. darstelle, da bei konstanten äußeren Bedingungen immer eine bestimmte Menge elektrischer Energie erforderlich ist, um die Temperatur im Ofen auf bestimmter Höhe zu erhalten. Je nachdem eine im Inneren des Ofens verlaufende Rk. endothermisch oder exothermisch ist, erhöht oder erniedrigt sich die zur Erhaltung der Temperatur nötige Energiemenge und die Differenz gibt, wenn sie bestimmt werden kann, ein Maß für die Wärmeenergie der Rk. Um bei derartigen Unterss. mit Hilfe des elektrischen Ofens einen großen Grad von Genauigkeit zu erreichen, sind gewisse Schwierigkeiten zu überwinden.

Eine der hauptsächlichsten besteht in der Zeitdauer, die erforderlich ist, um das Gleichgewicht zwischen der Temperatur im Inneren des Ofens und der Temperatur der äufseren Luft herzustellen. Diese Schwierigkeit mufs sich am besten dadurch beseitigen lassen, dafs die Aufsenseite des Ofens mit einer leitenden Substanz bedeckt wird, deren Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Wird nun die Einrichtung getroffen, dafs die Hauptmenge des Stromes den Ofen passiert, ein Teil aber den Weg über die im Kontakt mit der Luft befindliche Oberfläche nimmt, so würde ein automatischer Ausgleich erzielt werden können, da bei steigender Temperatur die den Ofen passierende Strommenge abnimmt, die über die Oberfläche sich verbreitende Strommenge dagegen zunimmt. Verss. zur Lösung dieser Aufgabe haben zur Konstruktion von Platten geführt, die als Heizplatten für Bäder, Trockenschränke, Schiefsöfen etc. Verwendung gefunden haben. Diese Platten bestehen aus Speckstein, der mit einer Schicht Graphit bedeckt ist, einer Substanz, deren Leitfähigkeit mit der Temperatur wächst. Speckstein erwies sich deshalb als das geeignetste Material, weil er leicht in die gewünschte Form gebracht und, was wesentlich ist, mit einer sehr glatten Oberfläche versehen werden kann, besonders aber, weil er starken u. plötzlichen Temperaturschwankungen besser widersteht, als irgend ein anderes nicht leitendes Material. Die Konstruktion einer Anzahl Plattenformen und deren Anwendung zur Heizung von Luftbädern und Öfen wird gleichfalls genau beschrieben. Die Abhandlung enthält 15 Abbildungen. (Amer. Chem. J. **32**. 93—119. August.) ALEXANDER.

O. Schönrock, *Die Prüfung von Saccharimetern.* Vf. hat die schon früher von ihm erwähnten neuen Wasserbadröhren aus einheitlichem Material (Glas, bezw. Kupfer), deren Verwendungsweise beschrieben wird, zu ausgedehnten Unterss. benutzt, die zu gut übereinstimmenden Resultaten führten. Bei den Unterss. mit Normalzuckerlsgg. (vgl. auch Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 650; C. **1903**. II. 396) hat sich folgendes ergeben: Die auf 20° reduzierten Drehungswinkel blieben, trotzdem die Lsgg. häufig wechselnden Temperaturen ausgesetzt wurden, 8 Tage hindurch völlig konstant. Für die benutzten drei Wellenlängen (gelbe Na-, gelbgrüne Hg- u. blaue Hg-Linie) ändert sich der Drehungswinkel linear mit der Temperatur; da sich der Ausdehnungskoeffizient der Lsg. stark mit der Temperatur ändert, mufs dies auch für δ der Fall sein. Der Temperaturkoeffizient des Drehungswinkels u. somit auch δ ist eine Funktion der Wellenlänge. Nach weiteren Unterss. sind die Drehungsdifferenzen von Normalzuckerlsgg. für gemischtes Licht verschiedener Beleuchtungslampen für verschiedene Beobachter sehr merklich u. verschwinden erst, wenn das Licht durch eine 1,5 cm dicke Schicht einer wss. 6%ig. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. gereinigt wird. Ein Ersatz durch die einfacheren Jenaer Farbgläser ist nicht möglich. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. 978—80. Phys.-techn. Reichsanst.) MACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

K. R. Johnson, *Nernst-Planckscbe Theorie über die Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen.* PLANCK hat seinerzeit (1890) die Berechnung der Potentialdifferenz zwischen elektrolytischen Lsgg. auf den Fall beschränkt, dafs alle Ionen die gleiche Wertigkeit besitzen. Vf. leitet die — recht komplizierten — Gleichungen ab für den allgemeinen Fall, dafs alle in Frage kommenden vier Wertigkeiten verschieden sind. (Ann. der Physik [4] **14**. 995—1003. 23/8. [1/7.])
W. A. ROTH-Berlin.

G. Quincke, *IX. Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen.* (Ann. der Physik [4] **14**. 849—85. — C. **1904**. I. 779.) W. A. ROTH-Berlin.

M. Padoa und **D. Galeati**, *Verminderung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz fremder Substanzen.* (cf. DREYER, S. 434.) Die Vff. unterziehen die Rechnungsweise und die Resultate von V. PICKARDT (Z. f. physik. Ch. **42**. 17; C. **1902**. II. 1380) einer scharfen Kritik und prüfen die PICKARDTschen Regeln nach, denen zufolge äquimolekulare Mengen aufgelöster Körper die Kristallisationsgeschwindigkeit des Lösungsmittels um den gleichen Betrag erniedrigen, und dafs die Erniedrigung der Quadratwurzel der Konzentration des Zusatzes proportional ist. Die Vff. arbeiten mit α-Naphtylamin, Diphenylamin, Benzil u. Benzophenon; letzteres ist PICKARDTs Versuchssubstanz. Als Zusätze werden feste und fl. Körper von ganz verschiedenem Molekulargewicht verwendet. Als maximale Kristallisationsgeschwindigkeit wird die direkt beobachtete, nicht die extrapolierte eingesetzt. Für *Benzophenon* erhalten die Vff. ähnliche Resultate wie V. PICKARDT, die sich aber der Regel schlecht anschliefsen. Kryoskopische Beobachtungen ergaben für die in Benzophenon gel. Fremdkörper vollständig normale Molekulargewichte, so dafs die (auch theoretisch nicht abzuleitende) PICKARDTsche Regel experimentell nicht fundiert ist.

Fll. erniedrigen die Kristallisationsgeschwindigkeit weniger als andere Substanzen; die Phänomene sind komplexer Natur, wahrscheinlich spielt die innere Reibung der Fll. bei dem Auskristallisieren eine erhebliche Rolle. Auch die Regel, dafs die Erniedrigung der Quadratwurzel der Konzentration des Fremdkörpers proportional sein soll, scheint nicht zu gelten und mufs durch eine kompliziertere ersetzt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 107—11. 17/7. Bologna. Lab. f. allgem. Chem. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

W. Nernst und **J. O. W. Barratt**, *Elektrische Nervenreizung durch Wechselströme.* Der Grund dafür, dafs Wechselströme von hoher Frequenz dem Menschen unschädlich sind, kann nicht darin liegen, dafs sich die Ströme nur auf der Oberfläche des Körpers fortpflanzen. Die Ströme können im Körper nur Ionenverschiebungen, also Konzentrationsänderungen, hervorbringen. Wenn der Mittelwert der in wechselndem Sinne auftretenden Konzentrationsänderungen einen bestimmten Wert erreicht, wird die Reizschwelle überschritten. Die Zellenwände sind nicht für alle Salze durchlässig, so dafs ein Teil der Salze die Stromleitung übernimmt, ein anderer die Konzentrationsänderungen und damit den Reiz verursacht. Die halbdurchlässige Membran wirkt ähnlich wie eine in die Strombahn eingeschaltete Elektrode. Die Diffusion wirkt dem Strom entgegen. Die Vff. stellen auf Grund dieser Anschauungen die Formeln auf, die Reiz, Schwingungszahl und Stromstärke miteinander verknüpfen, und finden bei streng sinusförmigem Verlauf der Schwingungen, dafs die gerade noch einen Reiz hervorrufende Stromintensität der Quadratwurzel der Schwingungszahl proportional ansteigen mufs. Mit Hilfe einer sehr zweckmäfsigen Versuchsanordnung gelingt es den Vff., alle nötigen Gröfsen schnell und relativ genau zu messen und das Gesetz für Schwingungen zwischen 100 und 2000 innerhalb der ca. 4% betragenden Versuchsfehler zu bestätigen. (Z. f. Elektrochemie **10**. 664—68. 26/8. [14/5.*] Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

Clarence A. Skinner, *Die Beziehung zwischen dem Elektrodenfall in Gasen und der Spannungsreihe.* Vf. geht von der Hypothese aus, dafs der Spannungsabfall an der Kathode abnimmt mit steigendem, elektropositivem Charakter des Elektrodenmetalls, u. umgekehrt an der Anode mit steigender Elektronegativität. Die Verss. wurden in H_2, O_2 und N_2 ausgeführt und ergaben im allgemeinen eine Bestätigung der Theorie. Folgende Ausnahmen sind von Interesse: Gold erscheint allgemein in die Nachbarschaft von Zinn und Blei gerückt, Kadmium und Zink stehen

in Stickstoff dicht bei Platin; Eisen u. Nickel in Sauerstoff bei Zink. (Philos. Mag. [6] **8**. 387—400. 1/9. April.) SACKUR.

Richard Lorenz und **G. Fausti**, *Bestimmung einer Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares.* An homogenen geschmolzenen Substanzen lassen sich Überführungsphänomene nicht konstatieren. Die Vff. elektrolysieren $NaCl + KCl + PbCl_2$ u. $KCl \cdot PbCl_2$ in einem Tonzellenapp. bei ca. 800° und finden, daſs das Pb aus dem Kathodenraum herauswandert, u. die KCl-Menge zugleich zunimmt, ähnlich wie beim Kaliumsilbercyanid. Für Schmelzen, die angenähert der Formel $KCl \cdot PbCl_2$ entsprechen, finden die Vff. die Überführungszahlen des K 0,36 u. 0,19. Trennung, Wägung und Analyse der Schichten lassen sich nicht sehr genau durchführen (s. das Original). Zweimal wurde bei Verss. mit groſsem KCl-Überschuſs gefunden, daſs die zugewanderte K-Menge gröſser ist als die ausgeschiedene, was sich zunächst nicht ungezwungen erklären läſst (Existenz komplexer K_xCl_{x-n}-Kationen?). (Z. f. Elektrochemie **10**. 630—33. 19/8. [20/7.] Elektrochem. Lab. Polyt. Zürich.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Riecke u. **J. Stark**, *Wanderung von Metallionen im Glimmstrom in freier Luft.* Die Vff. geben einfache Versuche an, mit denen man einen elektrischen Massentransport im Glimmstrom sicher und anschaulich zeigen kann. Man läſst einen Glimmstrom zwischen zwei ca. 2 cm voneinander entfernten Cu-Stiften übergehen (3600 Volt) und bringt Perlen von LiCl, KCl, $CuCl_2$ od. dergl. in die Nähe der Kathode oder Anode. Stehen die Elektroden horizontal, und befindet sich die Perle in der Nähe der Kathode, so wird nur ein kleiner Bezirk gefärbt; von der Anode aus verbreitet sich die Färbung, der aufsteigenden Bewegung des Gases entgegen, durch den ganzen Glimmstrom hindurch. Noch deutlicher wird dies bei senkrechter Elektrodenstellung (Kathode unten!), wo sich die Kathode deutlich mit Li etc. belädt. Die Spannung geht dabei je nach dem Kation um 3—700 Volt herab, weil sich der neutrale, aus der Perle entwickelte Metalldampf leicht ionisieren läſst. Die Tatsache, daſs die charakteristische Färbung dem Wege der positiven Metallionen folgt, stimmt mit STARKs Ansicht, daſs die positiven Atome immer die Träger der Linienspektren sind, überein. (Physikalische Ztschr. **5**. 537 bis 538. 1/9. [4/8.] Göttingen.) W. A. ROTH-Berlin.

R. K. Mc Clung, *Relativer Betrag der Ionisation in Gasen, hervorgerufen durch Röntgenstrahlen verschiedener Typen.* In Fortsetzung seiner Untersa. über die Ionisation durch Röntgenstrahlen in Luft und Wasserstoff (Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**. V. 375; C. **1904**. I. 1511) hat Vf. den Betrag dieser Gröſse auch in O_2, CO_2 und SO_2 bestimmt. Das Verhältnis dieser Gröſsen ist weniger von der Intensität, als vom Typus der Strahlen abhängig. Folgende Tabelle gibt ein Bild dieser Verhältnisse:

	Relative Ionisation		Dichte
	für harte Strahlen	für weiche Strahlen	
Luft	1,0	1,0	1,0
H_2	0,117	0,105	0,069
O_2	1,17	1,30	1,105
CO_2	1,33	1,46	1,529
SO_2	4,79	11,05	2,193

Es besteht also eine Beziehung, aber keine Proportionalität zur D. (Philos. Mag. [6] **8**. 357—73. 1/9. [15/6.] CAVENDISH-Lab. Cambridge.) SACKUR.

P. Drude, *Optische Eigenschaften und Elektronentheorie.* Bezüglich der mathematisch-physikalischen Einzelheiten, der Formeln und ihrer Ableitung muſs auf das Original verwiesen werden. Vf. faſst seine Ergebnisse etwa folgendermaſsen zusammen: 1. Bei allen Körpern mit normaler Dispersion werden die ultravioletten Eigenschwingungen erzeugt durch negative Elektronen, für die das Verhältnis von Ladung zu Masse (e/m) den auch für Kathodenstrahlen gültigen Wert besitzt; die ultraroten Eigenschwingungen werden durch die positiv geladene ponderable Masse der Atome oder des Moleküls erzeugt. 2. Bei Körpern mit anomaler Dispersion (Anilinfarben) werden die Absorptionsstreifen durch negative Elektronen, nicht durch ponderable Atom- oder Molekülmassen erzeugt. 3. Für die negativen Elektronen ergibt sich aus der Dispersion des H_2 $e/m = 1{,}5 \times 10^7$ (für Kathodenstrahlen beobachtet $1{,}86 \times 10^7$). Das Verhältnis kann für jede Substanz mit nur einer ultravioletten Eigenschwingung aus der Dispersion berechnet werden. 4. Der Einfluſs der ultraroten Eigenschwingungen auf den Brechungsindex kann für viele Fll. und feste Körper angenähert vorausberechnet werden, nicht aber für Gase, Dämpfe und manche Fll., wie Alkohole. 5. Aus der Dispersion kann eine untere Grenze für die Summe der Elektronen im Molekül (p), welche durch ihre Beweglichkeit auf den Brechungsindex Einfluſs haben, berechnet werden, ebenso eine untere Grenze für die gröſste ultraviolette Eigenwellenlänge. Beide Grenzwerte ergeben sich unabhängig vom Aggregatzustand der Substanz. 6. p, die untere Grenze der Anzahl der beweglichen Elektronen im Molekül, setzt sich (vielleicht nur bei organischen Verbb.) zusammen aus bestimmten Anteilen, die charakteristisch sind für die Atome, bezw. Atomgruppen, aus denen sich das Molekül zusammensetzt, hängt aber von der chemischen Konstitution ab. Die Halogene fügen sich der Regel nicht; Doppelbindungen verkleinern p. 7. p im Molekül, der Atomgruppe oder dem Atom ist kleiner als die Summe der Valenzen im Molekül oder Atom; nur bei Cl, Br, J, F ist $p > 1$. 8. Die (nach Abeggscher Bezeichnung) positive Valenzzahl des Atoms (als Normal- oder Kontravalenz) bezeichnet die Anzahl der am Atom loser haftenden negativen Elektronen. Daher ist $p \leqq$ der positiven Normal- oder Kontravalenz. 9. Die (nach Abeggscher Bezeichnung) negative Valenz v' bezeichnet die Fähigkeit eines Atoms, die Zahl v' negativer Elektronen von anderen Atomen loszureiſsen oder wenigstens fester an sich zu ketten; diese Zahl hängt daher mit dem aus der Dispersion bestimmten p nicht zusammen. 10. Wechselnde Valenz eines Atoms entsteht durch stufenartig verschieden starke Bindung der lose sitzenden negativen Elektronen an das Atom. 11. Der obere Grenzwert für die ultraroten Eigenwellenlängen wird berechnet. 12. Die elektrische Leitfähigkeit eines Metalls hängt von seiner Anzahl frei beweglicher Elektronen und ihren Reibungswiderständen r ab. Bei optischen Schwingungen wird r (wegen stärkeren Strahlungsverlustes) mit abnehmender Wellenlänge gröſser. Daher läſst sich die Elektronenzahl im Metall nicht aus seinen optischen Eigenschaften und seiner elektrischen Leitfähigkeit berechnen. 13. Die Anzahl der frei beweglichen Leitungselektronen im Metall läſst sich aus seinen optischen Eigenschaften angenähert berechnen, da r in die Formel nicht eingeht. Die Zahlen schwanken zwischen 0,5 und 0,75 pro Metallatom und ergeben im allgemeinen der Gröſsenordnung und Richtung nach die beobachteten thermoelektrischen Kräfte der Metalle; eine genauere Berechnung ist nicht möglich, weil der Einfluſs der Eigenschwingung gebundener Elektronen der Metalle auf ihre optischen Eigenschaften zahlenmäſsig noch nicht bekannt ist. Im Bi ist die Zahl der Leitungselektronen pro ccm besonders klein, im Sb besonders groſs. — Auch die freien Weglängen der Elektronen im Metall lassen sich berechnen. 14. Aus den Hagen-Rubensschen Beobachtungen des Emissionsvermögens der Metalle bei 25 μ läſst sich eine untere Grenze für die Zahl der Leitungselektronen berechnen, falls man für diese groſsen Wellen die

Reibungskonstante der Leitungselektronen r gleich dem für konstanten, elektrischen Strom geltenden Wert setzt. Die Zahlen sind meist mit den nach 13. berechneten verträglich, die wenigen Ausnahmen lassen aus der Unsicherheit von r u. aus dem Einfluſs von Eigenschwingungen gebundener Elektronen des Metalls erklären. 15. Der von J. J. THOMSON angegebene Weg zur Berechnung der Anzahl Leitungselektronen eines Metalls aus der Widerstandsänderung im Magnetfeld ist unsicher; er führt meist zu zu kleinen Zahlen, die auſserdem nach der Theorie des Vfs. wesentlich zu groſse thermoelektrische Kräfte liefern. 16. Der Temperaturkoeffizient der optischen Eigenschaften der Metalle (der bis —190° untersucht wurde) ist viel kleiner als der ihrer elektrischen Leitfähigkeit, weil bei letzterer r durch Stöſse an den ponderablen Atomen entsteht, die bei höherer Temperatur zunehmen, während r bei schnellen Lichtschwingungen wesentlich durch HERTZsche Strahlung der Elektronen entsteht, die von der Temperatur unabhängig ist. 17. Nach SIERTSEMA ergibt die Dispersion der magnesischen Drehung der Polarisationsebene e/m der Elektronen angenähert in der gleichen Gröſse, wie bei den Kathodenstrahlen. Für diese Körper muſs die Drehung der Polarisationsebene im Sinne der Ströme, die das Magnetfeld erzeugen oder ersetzen können, erfolgen. Daſs bei stark paramagnetischen Salzen die magnetische Drehung negativ, bei Fe-, Ni- und Co-Salzen positiv ist, kann damit gedeutet werden, daſs die paramagnetischen Eigenschaften durch Rotation negativer Ionen entstehen. Alsdann muſs für diese Körper ein anderes Dispersionsgesetz bestehen als für die anderen. (Ann. der Physik [4] **19**. 677—725. 936—61. 2/8. u. 23/8. [Juni.] Gieſsen.) W. A. ROTH-Berlin.

Daniel Berthelot, *Wahrscheinlichster Wert der für den Zustand vollkommener Gase charakteristischen Konstante R.* Zusammenfassung früherer in den C. r. d. l'Acad. des sciences erschienenen Arbeiten. Vf. berechnet die Grenzdichten permanenter und nicht permanenter Gase aus Dichten von MORLEY, LEDUC u. LORD RAYLEIGH u. Kompressibilitätskoeffizienten von LEDUC u. SACERDOTE, CHAPPUIS, LORD RAYLEIGH u. anderen Forschern. Für das Atomgewicht des H wird 1,0076, für das des C 12,004 gesetzt. Alsdann ergibt sich mit Ausschluſs der N enthaltenden Gase für V_0 nach LEDUC 22,4130, nach RAYLEIGH 22,4116, nach MORLEY 22,414 (im Mittel 22,412). Auf die Diskrepanz der physikalisch und chemisch gewonnenen Werte für das Atomgewicht des N wird neuerdings energisch hingewiesen und der physikalischen Zahl 14,005 der Vorzug gegeben; dann folgt für N_2 und N_2O 22,415. — Nach SCOTT soll das Verhältnis der sich verbindenden H_2- und O_2-Volumina 1,9965 : 1 sein; das muſs falsch sein, da H_2 weniger, O_2 mehr kompressibel ist, als die Theorie verlangt; die Zahl muſs >2 sein. Ähnlich falsche Zahlen kommen öfter in der Literatur vor. — Als absoluten Nullpunkt nimmt Vf. nach Messungen von CHAPPUIS, JOULE u. KELVIN —273,09° an. Daraus folgt mit einer Unsicherheit von ca. $^1/_{8000}$ R unter Atmosphärendruck zu **0,08207**. (Z. f. Elektrochemie **10**. 621—29. 19/8. [2/7.].) W. A. ROTH-Berlin.

W. Nernst, *Zahlenwerte wichtiger physiko-chemischer Konstanten.* Im Anschluſs an die vorstehend referierte Arbeit von BERTHELOT wird R, unter Benutzung des Wertes für eine Literatmosphäre $= 1{,}013\,25 \times 10^6$ absoluten Einheiten, zu $0{,}831\,55 \times 10^8$ [Erg. T^{-1}] oder 1,985 07 [g-Kal. T^{-1}] u. 1 Watt = 0,238 72 g-Kal. berechnet. Die sogenannte elektrolytische „Gaskonstante“ wird $0{,}861\,34 \times 10^{-4}$. Bei Zimmertemperatur (18°) wird ε $\left(\text{in der Formel } \varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}\right) = \frac{0{,}057\,732}{n} \log_{10} \frac{C}{c}$ Volt. Das Molekulargewicht folgt aus einer auf Luft = 1 bezogenen Dampfdichte zu 28,979 Δ. Meist sind folgende Abkürzungen zulässig: $R =$

$0{,}832 \times 10^6$ [Erg.] = 0,0821 [Literatmosphäre] = 1,985 [g-Kal.] = $0{,}861 \times 10^{-4}$ Watt; $M = 29{,}0\ \Delta$. (Z. f. Elektrochemie **10**. 629—30. 19/8. [2/7.].) W. A. Roth-Berlin.

J. A. Mc Clelland, *Die vom Radium ausgesandte Emanation.* (cf. S. 389.) Die Frage, ob die Emanationspartikelchen geladen sind oder nicht, ist noch nicht gelöst. Nach Rutherford scheinen sie es nicht zu sein, doch läfst seine Versuchsanordnung die Annahme zu, dafs die mit der elektrischen Ladung wandernde M. im Vergleich zur Ladung sehr grofs ist. 5 mg $RaBr_2$ werden in W. gel. und von einem Stück Papier bedeckt. Die Emanation wird mit Luft durch Glaswolle filtriert und in ein gegen äufsere elektrische Störungen vollständig geschütztes Gefäfs gesaugt, das eine isolierte, auf hohe Spannung gebrachte Stabelektrode trägt. Mittels eines Quadrantelektrometers wird zuerst gemessen, ob die Emanation Ladung mitführt, dann die ionisierende Kraft dieser Emanation. Eine Ladung der Emanation kann nicht sicher konstatiert werden; die Ausschläge fallen stets innerhalb der Versuchsfehler. Jedes Emanationsteilchen müfste, wenn die Ladung unter der Beobachtungsgrenze gelegen wäre, durch seine Strahlung mindestens 12 000 Ionen pro Sekunde erzeugen. Wirken nur die sich verändernden Teilchen der Emanation als Strahlungs- und Energiecentren, so müfste unter Benutzung der Rutherfordschen Zahl für die Zerfallsgeschwindigkeit jedes Emanationsteilchen sogar mindestens 6×10^9 Ionen pro Sekunde erzeugen, wenn es an die Reihe käme zu zerfallen und geladen ist. Diese Zahl ist so unwahrscheinlich hoch, dafs Vf. schliefst, dafs die Emanation nicht geladen ist. Das Ra-Atom sendet positive Strahlen aus, die α-Strahlen. Die Emanationsteilchen können nicht der Rest des Atoms sein, denn dann müfsten sie negativ geladen sein. Das Atom mufs also eine der Ladung der α-Strahlen äquivalente negative Ladung, durch Emission negativer Teilchen oder anders, abgeben. (Physikalische Ztschr. **5**. 538—42. 1/9. [20/5.].) W. A. Roth-Berlin.

R. Magini, *Einfluſs der Konfiguration und der molekularen Bindung auf die ultravioletten Absorptionsspektren.* Die Messungen erfolgten durch photographische Aufnahme eines Bogenlampenspektrums, das nach früher beschriebener Methode (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **12**. II. 356; C. **1904**. I. 141) durch ein Rowlandsches Gitter entworfen wurde. Untersucht wurden die Absorptionsbanden folgender Stereoisomeren: *d-* u. *l-Asparagin*, *d-* u. *l-Weinsäure*, *Fumar-* u. *Maleïnsäure*, *Brenzkatechin*, *Resorcin*, *Hydrochinon*, *o-*, *m-*, *p-Oxybenzoesäure*, *o-*, *m-*, *p-Aminobenzoesäure*, *Phtalsäure*, *Isophtalsäure* und *Terephtalsäure*. Die Ergebnisse sind folgende: Stereoisomere besitzen völlig identisches Absorptionsvermögen, aufser wenn sie cis- u. trans-Formen mit doppelter Bindung sind. Dann ist ihr Absorptionsvermögen verschieden, aber noch von derselben Gröfsenordnung. Die molekulare Konfiguration ist also von Einfluſs. Bei den Benzolderivaten verschieben sich die Absorptionsbanden nach dem sichtbaren Teil des Spektrums beim Ersatz von Hydroxyl durch Carboxyl oder Amid. Die Einführung des zweiten Hydroxyls scheint die durch das erste bedingte Absorptionsänderung aufzuheben. Die Absorption wächst in der Reihe m-, o-, p-, und zwar nehmen die p-Derivate eine Sonderstellung ein. Wie Vf. schon früher gefunden hat (l. c. und Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. I. 104; C. **1904**. I. 869), ruft eine Doppelbindung eine starke Vermehrung des Absorptionsvermögens hervor. Alle diese Beobachtungen werden durch mechanische Eigenschaften der Molekülе, an denen Brechung und Resonanz der Ätherwellen stattfindet, erklärt. (Journal de Chimie Physique **2**. 403—37. Lab. d. Univ. Pisa.) Sackur.

H. Hecht, *Bestimmung der Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leitender Körper.* Vf. benutzt die Methode von F. E. Neumann, die Wärmeleitfähigkeit fester, iso-

troper Körper aus mit der Zeit veränderlichen Temperaturzuständen zu bestimmen. Er benutzt die alten NEUMANNschen Präparate (Marmor, Glas, Sandstein, Gips, Serpentin, Basalt, Schwefel und Steinkohle in Würfel- oder Kugelform). Die Methode besteht darin, daſs man den Körper auf eine andere Temperatur, als die als konstant angenommene der Umgebung bringt und die Temperaturänderungen an zwei Stellen im oder am Körper mittels Thermoelementen bestimmt. Vf. eliminiert die Konvektionsströme in der umgebenden Luft durch Evakuieren des App. auf ca. 3 cm Druck und miſst nicht an der Oberfläche, sondern nur an Stellen im Inneren, und zwar beim Erwärmen auf 100° und beim Abkühlen.

	Dichte	Spezifische Wärme	Temperaturleitungsfähigkeit	Inneres Wärmeleitvermögen
Marmor I.	2,71	0,202	0,0103 ± 0,0005	0,0056
Marmor II.	2,72	0,206	0,0085 ± 0,0006	0,0048
Glas (böhmisches) .	2,52	0,185	0,0055 ± 0,0001	0,0025
Sandstein I. . . .	2,21	0,240	0,0046 ± 0,0003	0,0024
Gips	2,13	0,275	0,0030 ± 0,0001	0,0017
Serpentin	2,45	0,251	0,0092	0,0056
Basalt.	3,08	0,205	0,0083	0,0052
Schwefel.	2,03	0,187	0,0017	0,00063
Steinkohle	1,26	0,312	0,0011	0,00044

Die meisten Werte stimmen mit denen NEUMANNs gut überein. Die äuſsere Wärmeleitungsfähigkeit scheint in hohem Grade davon abzuhängen, ob der betreffende Körper sich erwärmt oder abkühlt. — Die von STADLER 1889 eingeführte Modifikation der NEUMANNschen Methode, Benutzung einer konstanten Oberflächentemperatur an Stelle der freien Ausstrahlung in Luft, führt zu ganz unsicheren Resultaten, weil die Temperatur einer mit W. bespülten Oberfläche nicht mit der Temperatur des W. identisch ist. (Ann. der Physik [4] **14**. 1008—30. 23/8. [28/6.] Königsberg. Math.-phys. Lab. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

Anorganische Chemie.

William Roy Mott, *Einzelpotentiale der Halogenelemente.* Die wirkliche chemische Rk., ihre freie und gebundene Energie sind für die Berechnung der Einzelpotentiale am wichtigsten. Vf. berechnet die Einzelpotentiale der *Halogene* in „verdd.“ Lagg. (d. h. 0,1—1-n.) Cl —2,00, Br —1,53, J —0,87, F —2,57 Volt auf OSTWALDs Nullwert bezogen. Die aus den Zersetzungsspannungen durch Subtraktion obiger Werte erhaltenen Einzelpotentiale stimmen mit den experimentell gefundenen Zahlen meist auf weniger als 0,1 Volt, oft noch besser überein, so daſs das Additionsgesetz gilt, sobald sich in verd. Lagg. die normalen Salze bilden (Ausnahmen Mg, Al). Das von ABEGG u. IMMERWAHR gefundene Einzelpotential des F —1,98 Volt weicht von dem oben angegebenen Wert erheblich ab, weil sich nicht F, sondern O_3 und O_2 an der Anode abgeschieden hat und zu langsam gemessen wurde. Vf. findet bei schnellster Messung und hoher Stromdichte —2,53 bis —2,65 Volt. Auch beim Cl hat man nicht das Potential des Cl, sondern des O_2 u. OCl gemessen. Vf. findet $>$1,81; für Br findet er —1,43, für J —0,91 Volt in guter Übereinstimmung mit der Berechnung. — Die für fast unl. Salze berechnete Zersetzungsspannung ist erheblich kleiner als die aus thermischen Daten für die festen Salze berechneten Werte, weil die Lösungswärmen hohe negative Werte besitzen. Vf. gibt eine Liste der Potentiale, die durch die Lösungswärmen hervorgebracht werden (z. B. HJ +1,040, AgJ —0,81, AgF +0,114 Volt). Je gröſser das

Atomgewicht des Metalls ist, desto kleiner oder desto weniger negativ sind die Lösungswärmen, und um so unlöslicher ist das Salz. Bei den Alkali- u. Erdalkalihaloiden wächst die Löslichkeit u. die Lösungswärme mit wachsendem Atomgewicht des Halogens. Die Zahlen stehen in engster Beziehung zum periodischen System. Es wäre interessant, zu wissen, wie sich die Lösungswärme zwischen Kation u. Anion verteilt. Verschiedene Modifikationen der festen Salze besitzen ganz verschiedene Bildungswärmen, also auch verschiedene Zersetzungsspannungen; beim AgJ beträgt die Differenz für die amorphe u. die kristallinische Modifikation 0,33 Volt. Andere Lösungsmittel als W. geben ganz andere Lösungswärmen, weil die gegenseitige Affinität zwischen Gelöstem und Lösungsmittel eine andere ist.

In der Diskussion weist GAHL darauf hin, dafs nach den thermodynamischen Gesetzen ein mit seiner gesättigten Lsg. im Gleichgewicht stehendes Salz in festem und gel. Zustand die gleiche freie Energie und die gleiche Zersetzungsspannung haben mufs. Vf. hat nicht die vollständige HELMHOLTZsche Formel benutzt. Die aus den Reaktionswärmen abgeleiteten Potentiale dürfen daher nicht „theoretisch" genannt werden, da sie auf Grund einer unvollständigen, irreführenden Theorie abgeleitet sind. Die NERNSTsche Formel hätte sicherere Resultate gegeben als die THOMSONsche Regel. — Vf. erwidert, dafs die sogen. Lösungstensionen eines Metalls sehr stark mit den Lösungsmitteln variieren und von der Lösungswärme abhängen (CdJ_2 in n-Propylamin, Isobutylamin u. W.). Dafs der Entropiefaktor bei elektromotorischen Kräften so hohe Werte annehmen kann, wie JAHN gefunden hat, und dafs Lösungswärmen seine Hauptquelle sind, ist nicht bewiesen. Auf die wahren chemischen Rkk. und die wirklichen Temperaturkoeffizienten mufs noch mehr Wert gelegt werden. Gleiches chemisches Potential (swl. Salz und gesättigte Lsg.) bedingt noch nicht gleiche freie Energie. Die NERNSTsche Formel ist unvollständig und unbrauchbar. WILSMOREs Werte sind nach demselben Prinzip gewonnen wie die des Vfs., aber mit einem anderen Einzelpotential des Cl, das um ca. 0,3 Volt falsch ist (—1,694 statt —2,00). (Vortrag bei d. Generalversammlung d. Amerikan. Elektrochem. Ges. in Washington. [8/4.*] 15 SS. Sep. vom Vf. Lab. angew. Elektrochemie. Univ. Wisconsin.) W. A. ROTH-Berlin.

Percival Lewis, *Nachleuchten von Metalldämpfen in Stickstoff.* Das Nachleuchten tritt nur in sehr reinem N_2 auf, dem höchstens ein wenig NO u. Metalldampf beigemengt sein dürfen. In atmosphärischem N_2 ist das Nachleuchten nur schwach. Eine starke elektrische Entladung ist nötig. Der Druck kann, namentlich bei Einschaltung einer kurzen Funkenstrecke, bis 35 cm steigen. Das Spektrum des Nachleuchtens ist diskontinuierlich und besteht aus Linien und Banden (Hg, Al, Pt, Zn je nach der Natur der Elektroden); Fe-Linien konnten nicht beobachtet werden, die Zn-Linien nur bei Benutzung von chemisch reinem Zn. Einige Linien scheinen neu zu sein, z. B. 5780, 5408. Das Nachleuchten der Metalldämpfe ist eine Begleiterscheinung des Nachleuchtens des N_2; ihre Ausstrahlung hört sofort mit der Entladung auf, aufser wenn es ein Nachleuchten ist. Die Ggw. der Metalldämpfe scheint aber für das Nachleuchten nicht wesentlich zu sein. Die Al-Strahlung dauert wenigstens 0,08 Sekunden nach dem Aufhören des Stromdurchgangs; die Hg-Strahlung noch etwas länger und intensiver. Die Al-Linien erscheinen nur bei verhältnismäfsig hohen Drucken, die Hg-Linien bei allen; bei sehr niedrigen Drucken sind die Hg-Linien die stärksten in der Nachglut. — Die Phosphoreszenz von Metalldämpfen war vorher nicht beobachtet worden, nur Leuchten unter der Einw. von Licht- oder Kathodenstrahlen. Die Ursache des Phosphoreszierens können chemische Rkk. mit dem Gase oder Abstofsung von Elektronen durch die Elektroden sein. Ob NO bei dem Nachleuchten beteiligt ist, wird dadurch zweifelhaft, dafs Spuren von O_2 im N_2 das Nachleuchten aufheben, und dafs keine

gewöhnliche Induktionsentladung, sondern Funkenentladung nötig ist. (Physikalische Ztschr. **5**. 546—50. 1/9. [27/5.] Berkeley. Calif. Univ.) W. A. ROTH-Berlin.

M. von Wittorff, *Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO.* Durch ein Diagramm der Schmelzpunkte von Gemischen von N_2O_4 und NO, zusammengestellt auf Grund von Abkühlungskurven, müfste sich zeigen, ob N_2O_3 eine chemische Verb. ist. Bei —20 und —45° geht die Absorption des NO durch N_2O_4 sehr rasch von statten, und wenn man letzteres in kristallisiertem Zustande erhält, verflüchtigt sich auch nichts. In einer halben Stunde kann man 6 g NO_2 mit NO sättigen, während sich das Volumen um die Hälfte vergröfsert. Die Absorption wird durch Temperaturerniedrigung auf —81° nicht vergröfsert. Die dunkelblaue Lsg. kann nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Sie enthielt 99,2% N_2O_3 und ca. 0,8% NO_2. Durch Zugabe verschiedener Mengen NO_2 können Gemische mit geringerem Stickoxydgehalt hergestellt werden. Über die Einzelheiten der Versuchsanordnung mufs im Original nachgesehen werden. Die kristallisierten Abscheidungen hatten die Farbe des Lasursteins. 99,9%iges NO_2 kristallisiert bei —10°. Ein Gemisch aus 91,2 NO_2 und 8,8 NO hatte als niedrigste Erstarrungstemperatur —117,5°, als höchste —113°, aus 82,9 und 17,1 entsprechend —115° und —112,5°, aus 80 und 20 —117° u. —113,5°, aus 71% NO_2 —115° u. —112,5°, aus 63,6% —112°, aus 61,3% NO_2 —104,5°. Die Zeiten der eutektischen Kristallisation vom 1.—5. Vers. wachsen, und fallen vom 6. zum 5. Bei —103° liegt der F. reinen Salpetrigsäureanhydrids. Der eutektische Punkt für N_2O_3 und NO ist —119°. Die Schmelzpunktskurve besteht aus zwei Zweigen. Längs des einen kristallisiert NO_2 bis zum eutektischen Punkt mit N_2O_3, längs des anderen kristallisiert N_2O_3-Stickstofftrioxyd in dunkelblauen Kristallen. Andere Kristalle sind in dem untersuchten Gebiet nicht vorhanden. (Z. f. anorg. Ch. **41**. 85—92. 27/8. [15/6.] Göttingen. Lab. f. anorg. Ch.) MEUSSER.

P. Duhem, *Über fliefsende Metalle.* KAHLBAUM und SPRING haben gezeigt (Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**. 1; C. **1904**. I. 776), dafs Metalle unter der Wirkung eines sehr starken Druckes einen allotropen Zustand annehmen, den letzterer als „fliefsend" bezeichnet. Vf. entwickelt am Beispiel des *Wismuts* die thermodynamischen Bedingungen der Umwandlung und des Gleichgewichtes beider Modifikationen und gibt eine graphische Darst. dieser Verhältnisse. Darauf wird der allgemeine Fall eines beliebigen Metalls diskutiert. (Journal de Chimie Physique **2**. 438—46. Bordeaux.) SACKUR.

M. Castoro, *Darstellung kolloidaler Metalle.* Vf. hat mit Erfolg versucht, mit Hilfe von Akroleïn die Hydrosole herzustellen. Setzt man zu einer h., schwach alkal. Goldchloridlsg. Akroleïn hinzu, so tritt das Sol je nach Verdünnung in den verschiedenen Färbungen auf (himmelblau, amethyst, violett, rosa, purpurrot). Aus verd. neutralen Lsgg. erhielt Vf. einen Goldspiegel. 0,05 g $AuCl_4H$ auf 300 W. wird mit wenig K_2CO_3 neutralisiert und 5—10 Minuten gekocht; alsdann setzt man 10 ccm einer Lsg., die 1 Akroleïn in 9 Tln. 60%igem A. enthält, hinzu u. kocht längere Zeit. Dann färbt sich die Fl. blauviolett und setzt einen gelbglänzenden Goldspiegel ab. Erhitzt man eine 1%ige Goldchloridwasserstofflsg. mit 1 ccm Allylalkohol, so färbt sie sich schwach violett und dann rubinrot. Solche Lsgg. setzen in 10 Tagen kein Gold ab, der zur Dialyse benutzte Pergamentschlauch zeigt aber einige schwarze Punkte, die vielleicht derselben Natur sind wie die von ZSIGMONDY beobachteten Ringe. Nach mehreren Wochen bilden sich zwei Schichten mit einem amorphen, in W. l. Nd. Das Platinsol kann analog wie das vorige mit Akroleïn

dargestellt werden. Denselben Erfolg hatte Vf. mit Pd, Os und Ru. (Z. f. anorg. Ch. **41**. 126—31. 27/8. [7/7.] Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. eidg. Polyt.) MEUSSER.

R. W. Wood, *Eine quantitative Bestimmung der anomalen Dispersion von Na-Dampf im sichtbaren und unsichtbaren Gebiete.* Vf. hat die anomale Dispersion von Na-Dampf bei 644° quantitativ bestimmt und die Ergebnisse in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Die nach drei verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate zeigten trotz grofser experimenteller Schwierigkeiten gute Übereinstimmung, wenn der Na-Dampf zwischen Wänden von hartem Jenaer Glas eingeschlossen wird. Für Temperaturen zwischen 279 und 650° wurde der absolute Wert der Brechungsexponenten für Licht von der Wellenlänge 587,5 $\mu\mu$ (He-Linie) und 546 $\mu\mu$ (Hg-Linie) bestimmt; die D. des Na-Dampfes in diesem Intervall ist nach den Messungen von JEWETT (Philos. Mag. [6] **4**. 546; C. **1902**. II. 1441) bekannt. Der Vergleich der gefundenen Dispersionen mit der aus der elektromagnetischen Lichttheorie abgeleiteten Formel ergibt keine völlige Übereinstimmung; doch sind die Abweichungen vielleicht durch die Anwesenheit geringer Mengen von Wasserstoff zu erklären.

Zu beachten ist, dafs Na-Dampf eine aufserordentlich grofse Viskosität besitzt u. daher einen evakuierten Raum nur sehr langsam homogen erfüllt. (Philos. Mag. [6] **8**. 293—324. 1/9. [28/5.] JOHN HOPKINS Univ. Baltimore.) SACKUR.

R. J. Meyer, *Reindarstellung der Ceriterden mit Hilfe ihrer Alkalidoppelcarbonate. Lanthankaliumcarbonat*, $La_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 + 12H_2O$, aus konz. Lsg. von 5 g $LaCl_3$, Eingiefsen in 100 g einer 50%ig. K_2CO_3-Lsg. u. Lösen des entstandenen Nd. durch Erwärmen. Verdünnt man dann, so scheiden sich reichliche Kryställchen ab. — *Lanthannatriumcarbonat*, $2La_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 + 20H_2O$ (3), gelatinöser Nd. — *Lanthanammoniumcarbonat*, $La_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3$, kristallinischer Nd. — *Cerokaliumcarbonat*, $Ce_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 + 12H_2O$, wird an der Luft schwach gelb. — *Ceronatriumcarbonat*, $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 + 24H_2O$. Es ist fraglich, ob die amorphen Na-Verbb. überhaupt einheitliche Stoffe sind. — *Ceroammoniumcarbonat*, $Ce_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 + 6H_2O$, aus Cerochlorid und überschüssigem Ammoniumcarbonat als voluminöser, weifser Nd., später mikrokristallinisch. — *Praseodymkaliumcarbonat*, $Pr_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 + 12H_2O$, feine Nadeln. — *Praseodymnatriumcarbonat*, $Pr_2(CO_3)_3 \cdot Na_2CO_3 + 22H_2O$ (?), amorpher Nd. — *Praseodymammoniumcarbonat*, $Pr_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$, hellgrüner, kristallinischer Nd. — *Neodymkaliumcarbonat*, $Nd_2(CO_3)_3 \cdot K_2CO_3 + 12H_2O$, leichter l. als die entsprechenden von Pr und La, längere, zu Büscheln angeordnete, zugespitzte Nadeln. — *Neodymnatriumcarbonat*, $2Nd_2(CO_3)_3 \cdot 3Na_2CO_3 + 22H_2O$, blafsvioletter, amorpher Nd. — *Neodymammoniumcarbonat*, $Nd_2(CO_3)_3 \cdot (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$, Prismen. Die Natrium- und Ammoniumsalze können für eine Trennung nicht in Betracht kommen, weil sie zu wl. sind. Die Unterschiede bei den Kaliumdoppelsalzen sind aber sehr ausgeprägt, so dafs sie zur Trennung besser als irgend eine andere Doppelsalzreihe brauchbar sind. Swl. ist Lanthankaliumcarbonat, dann folgt das Salz von Pr, Ce u. Ne. Letzteres fällt auch dann noch nicht aus, wenn der Gehalt von K_2CO_3 auf 15% zurückgegangen ist. Eine salzsaure Lsg. von 120 g Oxyden des La und Di wurde in 50%ige K_2CO_3-Lsg. eingetragen, filtriert und mit Lanthankaliumcarbonat zur Kristallisation angeregt. Im Filtrat wurde durch Zufügen von W. eine weitere Abscheidung bewirkt u. der Rest der Oxyde mit Oxalsäure gefällt. I. Fraktion graubraun; II. hell chamois; III. weifs, mit rötlichem Ton. Die aus den Filtraten erhaltenen Oxyde: I. Filtrat dunkelbraun, II. intensiv gelb. Die spektroskopische Unters. ergab, dafs nach drei Fällungen bereits fast reines La übrig blieb. Gleichzeitig hatte sich das I. Filtrat mit Ne stark angereichert. Im Filtrat II. hatte sich

Ce und La angereichert. Die Rk. des Ce mit NH_3 und H_2O_2 versagt bei einem Gemische von La und Didym schon bei 2% Gehalt, ist aber noch wirksam bei ½% Ce-Gehalt, wenn man in viel konz. Kaliumcarbonatlsg. eingetragen hat. Da das Ne-K-Carbonat leichter l. in K_2CO_3-Lsg. ist, als das entsprechende Praseodymsalz, so sollte auch für letzteres hierauf eine Reinigungsmethode versucht werden. 30 g Praseodymsuperoxyd mit 2,85% aktivem O wurden in HCl gel. u. mit 300 g 50%ig. K_2CO_3-Lsg. versetzt, die etwas H_2O_2 enthielt, bis klare Lsg. eintrat. Dann wurde W. zu 600 g zugegeben. Das Filtrat war braungelb und gab 1,05 braunes Oxyd. Durch Auflösen des zuerst gefällten Doppelcarbonats u. Wiederholung der Fällung konnte alles Ce und Ne bis auf geringe Mengen entfernt werden. Der Oxydationszustand betrug ca. 3% aktives O; nach Brauner und Schulz soll er 4,65% betragen. Jetzt wurde nach Scheele das Oxalat hergestellt und aus verd. HNO_3 umkristallisiert, ohne daſs Erhöhung des Oxydationszustandes eintrat. Diese konnte auch durch Fraktionierung nicht erreicht werden. Durch systematisches Glühen nahm der O-Gehalt nicht zu. Spektroskopische Unterss. von **Eberhard** zeigten, daſs im Praseodymoxyd noch ca. 0,5% La_2O_3 zurückgeblieben waren. Dem Praseodymoxyd dürfte die Formel Pr_6O_{11} zukommen, falls man Pr = 140,94 annimmt. Dieses Präparat lieſs sich nach Brauner bei 440—450° mit KNO_3 in PrO_2 mit 4,53% O überführen. Das erstere Oxyd ist also bei höherer Temperatur stabil und nimmt bei niederer Temperatur kein O mehr auf, analog Mn_3O_4 und MnO_2, oder UO_3 und U_3O_8. Frühere Verss. des Vfs. weichen davon ab.

Nach Angaben von Baskerville u. Turrentine soll man durch Lösen von La-haltendem Pr in Citronensäure und Kochen reines Pr abscheiden können. Die Erfahrungen des Vfs. sind davon abweichend, seine hierin angestellten Verss. hatten keinen Erfolg. Auch hat er keine Andeutung dafür gefunden, daſs Pr spaltbar ist. (Z. f. anorg. Ch. **41**. 97—125. 27/8. [5/9.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) Meusser.

B. M. Margosches, *Silbermonochromat*. Das Salz entsteht am einfachsten aus einem ll. Silbersalz und einem Monochromat und ist undeutlich kristallinisch rot. Zers. man aber $Ag_2Cr_3O_7$ mit viel W., so scheidet sich das Monochromat als fast schwarzes Pulver von dunkelgrünen Kristallen ab. Aufserdem gibt es noch einige andere im Original beschriebene Darstellungsverf. Löslichkeitsbestst. in W. sind von mehreren Forschern unternommen worden; die Ergebnisse weichen beträchtlich voneinander ab. In einer h. konz. NH_3-Lsg. ist das Salz sll., swl. in k. verd. Jene gibt gelbe Kriställchen von $AgCrO_4 \cdot 4NH_3$. Durch Alkalihydroxydlsgg. wird trockne und feuchtes Salz gleichmäſsig zers. Die Umsetzung zwischen Alkalihalogenid und Silbermonochromat geht nur mit frisch gefälltem Chromat schnell von statten. Das Salz hält sich, wenn es im Dunkeln aufbewahrt wird. Ag_2CrO_4 ist in konz. K_2CrO_4-Lsgg. in geringer Menge ll. In $AgNO_3$-Lsgg. ist es praktisch unl. Beim Zusatz von Natriumphosphatlsg. zu $AgCrO_4$ findet Lsg. des Chromats statt. Die Angaben über das Verhalten gegen HNO_3 weichen stark voneinander ab, weil die Löslichkeit von dem Alter des Salzes abzuhängen scheint. (Z. f. anorg. Ch. **41**. 68—84. 27/8. [14/6.] Brünn. Chem.-technol. Lab. d. Techn. Hochschule.) Meusser.

Eduard Jordis u. **Hubert Vierling**, *Oxydation von Ferrosalzlösungen*. Die einfachsten chemischen Salze und Rkk. sind ungenügend bekannt. — Bei der galvanischen Verstählung stumpft man die durch die Oxydation des $FeSO_4$ entstehende S. durch MgO oder $MgCO_3$ ab. Dabei und bei Ggw. von Al-Salzen tritt die Trübung später ein als ohne Zusatz; das Fe ändert Aussehen u. Eigenschaften. Die Vff. messen Leitfähigkeit u. Elektrodenpotentiale bei stufenweis gesteigerter Spannung von $FeSO_4$ und seinen Doppelsalzen mit Mg-, Al-, NH_4-Sulfat. Das bekannte

Mohrsche Salz hat je nach der Art der Darst. verschiedene Zus. u. Eigenschaften. Bei ungestörter Kristallisation ist der S.-Gehalt und das Leitvermögen höher als bei gestörter.

Mit A. ausgefällt, besitzt das Salz eine abnorm kleine Leitfähigkeit (A.-Gehalt nur 0,15%!). Ausfällen durch A. ergibt also kein reines Salz. Bei Salzen und Lgg., die nicht starke Basen u. SS. enthalten, sind die Verhältnisse weit komplizierter, als gewöhnlich angenommen. — Die Oxydation von $FeSO_4$-Lgg. wird bei 20 und 80° mit und ohne Ggw. von Pt untersucht. Wärme und Pt erhöhen die Oxydationsgeschwindigkeit. Das Pt ändert beim Erhitzen die bei 20° erfolgende Rk. Bei Ggw. von Pt sind die Ndd. hellgelb und feiner, bei Abwesenheit rot und gröber, die Zus. ist die gleiche; doch löst sich der gelbe Nd. in kalter S. nicht, der rote glatt. Ähnliche Beobachtungen hat Graham gemacht. H_2SO_4 wirkt in geringer Menge beschleunigend, in größerer verzögernd. In konzentrierteren Lgg. und Lgg. von Doppelsalzen sind die Erscheinungen weniger deutlich.

Die Elektrodenpotentiale (Anoden- und Kathodenkurven) zeigen ein ziemlich kompliziertes Verhalten, z. B. eine schwache Depolarisation an der Anode bei Ggw. von $MgSO_4$, ganz verschiedenes kathodisches Verhalten von verschiedenartig oxydierten Lgg. — Reines ferrifreies $FeSO_4$ ist nicht hellgrün, sondern blaugrün mit relativ dunklem Farbenton. (Z. f. Elektrochemie **10**. 679—82. 26/8. [14/5.] Erlangen. Chem. Univ.-Lab.) W. A. Roth-Berlin.

W. Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis des Kobaltchlorürs.* Das hexahydratisierte *Kobaltchlorür*, $CoCl_2 + 6H_2O$, ist zll. in Glykol; bei 16,4° löst wasserfreier Glykol 10,6% des Salzes. Die Lsg. ist bei gewöhnlicher Temperatur purpurviolett gefärbt und wird beim Erhitzen dunkelblau. Erhitzt man sie unter vermindertem Druck, so destilliert Glykol und das im Kobaltchlorür erhaltene H_2O über, und es hinterbleibt schließlich wasserfreies $CoCl_2$. An der Luft zieht dies allmählich wieder Feuchtigkeit an, und es entsteht zunächst das Dihydrat, dann das Tetrahydrat und endlich das Hexahydrat. (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 803—4. 1/8. [4/6.*] Montpellier.) Henle.

Hans Euler, *Elektrisches Potential des Nickels und Tellurs.* Als beste Elektroden haben sich solche mit rauher körniger Oberflächenbeschaffenheit, wie man nach Kahlbaum z. B. kobaltfreies Ni erhält, erwiesen. Man behandelt sie kurze Zeit mit verd. H_2SO_4 u. läßt sie in 1-n. $NiSO_4$-Lsg. abwechselnd Anode u. Kathode bilden. Schüttelt man sie mit letzterer Lsg. ca. 4 Tage, so sind sie den besten Elektroden erster Art gleichwertig. Folgende Spannungen wurden erhalten:

$$HgCl \mid \text{1-n. } KCl — \text{1-n. } \frac{NiSO_4}{2} = +0{,}466$$

$$HgCl \mid \text{1-n. } KCl — {}^1/_5\text{-n. } \frac{NiSO_4}{2} = 0{,}472.$$

Setzt man die Kalomelelektrode = 0,560 Volt, so ergibt sich:

$$Ni \mid \frac{NiSO_4}{2} \text{ 1-n.} = -0{,}094 \quad -0{,}022 \text{ Neumann}$$

$$Ni \mid \frac{NiSO_4}{2} {}^1/_5\text{-n.} = -0{,}088.$$

Da die Werte mit zwei anderen Ni-Sorten ähnliche sind, so ist der von Neumann sicher zu hoch. Ni würde in der Reihe der elektrischen Potentiale unmittelbar hinter Pb stehen.

Mit Te erhielt Vf. die folgende Spannung:

Te | gesättigte Lsg. telluriger S. —1-n. KCl HgCl = 0,00 Volt,

mit anderen Präparaten zeigten sich höhere oder auch niedrigere Werte. EGLI erhielt an Te | $TeCl_2$ $^1/_{10}$- (25°) —1-n. KCl·HgClHg = 0,19 Volt. (Z. f. anorg. Ch. 41. 93—96. Stockholms Högskola.) MEUSSER.

H. Brooks, *Abnahme der Radioaktivität von Thorium, Radium, Aktinium.* (Mitgeteilt von Professor **Rutherford**.) Setzt man eine negativ geladene Platte der Bestrahlung eines radioaktiven Stoffes längere Zeit aus, so nimmt nach dem Fortnehmen desselben die induzierte Radioaktivität nach einem Exponentialgesetz ab; setzt man sie der Bestrahlung nur kurze Zeit aus, so wächst nach dem Fortnehmen zunächst die induzierte Aktivität bis zu einem Maximum, um dann ebenfalls nach demselben Gesetz abzunehmen (RUTHERFORD).

Vf. bestimmt die Form der Abnahme bei verschiedener Expositionsdauer für *Thorium*, *Radium* und *Aktinium*, und zwar für Radium für α-, β- und γ-Strahlen. Als Aktinium wurde das damit wahrscheinlich identische *Emanium* von GIESEL benutzt. Die Resultate sind graphisch wiedergegeben. (Philos. Mag. [6] **8**. 373 bis 384. 1/9. CAVENDISH-Lab. Cambridge.) SACKUR.

W. Bonsdorff, *Komplexe Ammoniakhydroxyde des Kupfers, Nickels, Kadmiums, Zinks, Silbers.* (Vergl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**. 2322—26; C. **1903**. II. 416.) *Kupferhydroxyd*, $Cu(OH)_2$, gewann Vf. aus Kupferammoniumsulfat- oder -nitratlsg. mit NaOH als flockigen, resp. kristallinischen Nd., rasch und löste ihn in reinem NH_3. Der Überschuſs des letzteren läſst sich im Vakuum durch Verdunsten über H_2SO_4 entfernen. — *Nickelhydroxyd* fällt rein aus $Ni(NO_3)_2$ und NaOH oder auch aus dem Ammoniumdoppelsalz. Die Lsgg. mit NH_3 wurden wie bei Cu gewonnen. — *Kadmiumhydroxyd*, $Cd(OH)_2$, fällt rein aus $Cd(NO_3)_2$ mit NaOH. — *Zinkhydroxyd*, $Zn(OH)_2$, kann aus $ZnSO_4$ mit NaOH oder $Ba(OH)_2$ rein abgeschieden werden. Der Nd. ist schwer auswaschbar. HANTZSCH hat angegeben, daſs der Nd. immer etwas basisches Sulfat einschlieſst, EULER, daſs aus $Zn(NO_3)_2$-Lsgg. reines Hydroxyd gewinnbar ist. — *Silberoxyd*, Ag_2O, wurde aus $AgNO_3$-Lsg. mit NaOH abgeschieden. Die Potentialmessungen machte Vf. mit Ketten nach BODLÄNDER bei 25° gegen die Normalelektrode Hg|HgCl u. n. KCl-Lsg. Verss. mit Cu u. Ni schlugen fehl. Die Potentialbestst. für Cd sind an citierter Stelle mitgeteilt, ebenso die für Zn. Die Herst. konstanter Elektroden machte Schwierigkeit, gelang aber aus Zinkcyankaliumlsg. mit einem Tropfen reinem Hg und schwachem Strom. Betreffs der Leitfähigkeitsmessungen von $Cu(OH)_2$ mit NH_3 in wss. Lsg., der Wiedergabe der Resultate in Tabellen und Kurven und der Diskussion der Ergebnisse sei auf das Original verwiesen. Möglicherweise existieren zwei Komplexbasen mit verschiedenem NH_3-Gehalt. Zur Aufklärung der etwas verwickelten Verhältnisse hat Vf. die Leitfähigkeiten von $Ba(OH)_2 + NH_3$, die von jeder Komponente bekannt sind, gemessen und gefunden, daſs die Leitfähigkeit des Gemisches bald kleiner wird als die des $Ba(OH)_2$ allein. Einmal findet Zurückdrängen der Ionen statt, u. zweitens macht sich durch NH_3 vergröſserte innere Reibung bemerkbar. Diese hat überwiegenden Anteil. Wie Vf. zeigt, läſst sich nämlich die Leitfähigkeit, die in dem Gemische $Ba(OH)_2 + NH_3$ nach isohydrischer Beeinflussung dem NH_3 zukommt, berechnen. Diese werden von der des Gemisches subtrahiert u. alsdann berechnet, wie viel die für $Ba(OH)_2$ erhaltenen Leitfähigkeitswerte geringer sind als die ursprünglichen. Nach den berechneten Werten ist wahrscheinlich, daſs $Ba(OH)_2$ mit NH_3 ein komplexes Hydroxyd bildet. Die Leitfähigkeitskurven von $Cu(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$ mit NH_3 laufen bei stärkeren Konzentrationen fast parallel, bei kleineren steigen aber die für $Cu(OH)_2$ bis 3—4-n. NH_3 schneller als die für $Ba(OH)_2$. Zum Vergleich hat Vf. Leitfähigkeitsverss. mit Kupfersulfatammoniaklsgg. ausgeführt. Die Leitfähigkeitsmessungen für Ni sind in einer Tabelle des Originals für

zwei Verdünnungen zusammengestellt. Die des Ni wachsen bei konstantem NH_3 und zunehmendem Metall noch rascher als beim Cu. $Ni(OH)_2$ bildet mit NH_3 eine dem $Ba(OH)_2 + NH_3$ ähnliche, starke Base. Eingehend werden noch die gleichen Beststt. von Cd, Zn, Ag besprochen, über die schon früher referiert ist. Über die Messung der Hydroxylionen ist gleichfalls schon Mitteilung gemacht, so daſs nur noch die Löslichkeitsverss. zu besprechen sind. Die ersten Verss. mit $Cu(OH)_2$ scheiterten, vielleicht, weil der Bodenkörper nicht einheitlich war. Vf. machte deswegen seine Beststt. durch Austreiben von NH_3 aus Cu-NH_3-Lsg., die im evakuierten Exsikkator über H_2SO_4 bei 25° gehalten wurde. Die gezeichneten Kurven fallen nicht zusammen, so daſs man wohl 2 Modifikationen anzunehmen hat. Unter der Annahme, daſs 2 NH_3 im Komplex gebunden sind, ist das berechnete *K.* besonders in der einen Tabelle recht konstant. Es ist deshalb ziemlich sicher, daſs die Verb. $Cu_m(NH_3)_{2m}(OH)_{2m}$ die Zus. des Komplexes widergibt. Nach entsprechenden Verss. kommt dem Komplex mit Ni wahrscheinlich die Zus. $Ni_m(NH_3)_{4m}(OH)_{2m}$ zu. Dem Cd-Komplex hat man jedenfalls dieselbe Formel zuzuschreiben. Beim Zn hat Vf. erheblich niedrigere Werte als HERZ gefunden, ebenso EULER; dessen Zahlen sind noch kleiner als die des Vfs. Im Original sind die Versuchsreihen durch Kurven illustriert. Die Abweichungen sind wohl durch die Verschiedenheit der Hydratmodifikationen wenigstens zum Teil bedingt. (Z. f. anorg. Ch. **41**. 132—92. 27/8. [11/7.] Breslau. Anorg. u. phys.-chem. Abt. d. Chem. Lab. d. Univ.) MEUSSER.

Organische Chemie.

Bernardo Oddo, *Einwirkung von Acetylen auf Phenylmagnesiumbromid.* JOTSITCH (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **28**. 922; **30**. 208) erhielt beim Durchleiten von reinem trockenen Acetylen durch eine äth. Lsg. von *Äthylmagnesiumbromid* unter Entw. von *Äthan* die *Verb.* BrMgC : CMgBr. Die höheren Homologen des Acetylens ergaben unter den gleichen Bedingungen die entsprechenden Monoacetylenverbb., RC : CMgBr. Diese Magnesiumacetylene zeigen ein Verhalten wie die GRIGNARDschen Organomagnesiumverbb., bilden mit W. den entsprechenden Acetylenkohlenwasserstoff zurück, liefern mit Ketonen tertiäre Acetylenalkohole, z. B. R'R''C(OH) C : CR, mit Aldehyden sekundäre Alkohole etc. Alle diese Acetylenverbb. enthalten aber immer die —C : C-Gruppe mitten im Molekül zwischen zwei C-Atomen. Unabhängig von JOTSITCH hat Vf. beim Überleiten von Acetylen über Phenylmagnesiumbromid eine Acetylenverb. erhalten, in der nur 1 H durch das Radikal MgBr substituiert war, und aus der sich synthetisch Acetylenderivate (KW-stoffe etc.) gewinnen lieſsen, die die Gruppe — C : C am Ende des Moleküls enthielten.

Experimenteller Teil. Darstellung von Magnesiumbromacetylen, HC : CMgBr. In die aus 15,7 g Brombzl. in dem achtfachen Volumen Ä. u. 2,4 g Magnesiumpulver bei Ggw. einiger Jodkriställchen gewonnene äth. Lsg. leitet man zunächst in der Kälte, dann unter Erhitzen trockenes C_2H_2. Das an feuchter Luft sich zers., im Einschmelzgefäſs einige Tage haltbare Öl gibt mit Pyridin (vergl. S. 836) die *Verb.* $CH : CMgBrC_5H_5NO(C_2H_5)_2$, gelber Nd., u. mit Benzaldehyd in äth. Lsg. unter Kühlung nach Dest. des Rk.-Prod. a) einen *KW-stoff* $C_{16}H_{14}$, weiſse, glänzende Kristalle, F. 213—214°, swl. in A., Ä., Lg., l. in Bzl., Chlf. u. CS_2, unl. in H_2SO_4, l. in sd. HNO_3, aus der beim Abkühlen sich *Nadeln*, F. über 270°, abscheiden; b) den *Äther* des erwarteten *Phenylacetylencarbinols*, $C_{16}H_{14}O$ = $[CH : C \cdot CH(C_6H_5)]_2O$, Kp_{10}. 155—160°, der in absolut alkoh. Lsg. gekocht mit ammoniakal. $AgNO_3$ einen weiſsen Nd. gibt und c) eine ähnlich zusammengesetzte *Flüssigkeit*, Kp_{10}. 196—200°, die ebenfalls mit ammoniakal. $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. einen Nd. gibt. Diese beiden Fll. bilden sich ausschlieſslich, ohne den KW-stoff $C_{16}H_{14}$, bei

Einw. von Benzaldehyd auf die Pyridinverb. des Magnesiumbromacetylens. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 187—93. 7/8. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Breslau.

William B. Schober, *Propantrisulfosäure.* (Vorläufige Mitteilung.) Von Derivaten der *Propantrisulfosäure* sind bisher nur ein wasserfreies und ein wasserhaltiges Ba-Salz beschrieben worden (SCHÄUFELIN, LIEBIGs Ann. **142**. 117). Das bei Einw. von Kaliumsulfit auf Trichlorhydrin entstehende K-Salz konnte von SCHÄUFELIN nicht frei von KCl erhalten werden. Durch Einw. einer konz. Lsg. von 5 Mol. Ammoniumsulfit (dargestellt durch Einleiten von gekühltem SO_2 und NH_3 in 95%igen, durch eine Kältemischung gekühlten A.) auf Tribromhydrin hat Vf. das NH_4-Salz, $C_3H_5(SO_3NH_4)_3 \cdot H_2O$, erhalten. Große, glänzende Kristalle (aus W.), kleine Nadeln (aus absol. A.), schmilzt oder verkohlt bei 360° nicht, all. in W., wl. in absol. A. Durch Kochen einer wss. Lsg. des NH_4-Salzes mit $BaCO_3$ wurde das Ba-Salz, $[C_3H_5(SO_3)_3]_2Ba_3 \cdot 5H_2O$, dargestellt. Kleine, schlecht ausgebildete Kristalle (aus W.), wl. in A. und W. (Amer. Chem. J. **33**. 165—67. Aug. [12/3.] South Bethlehem, Pa., Chem. Lab. of Lehigh Univ.) ALEXANDER.

G. Bruni und **A. Trovanelli**, *Neue Untersuchungen über feste Lösungen.* I. Vff. suchten festzustellen, ob zwischen organischen O-haltigen u. den entsprechenden S-haltigen Verbb. B. fester Lsgg. stattfinden kann. — *Thioessigsäure*, $CH_3C(:O)(SH)$, Kp. 93°, ergab in *Eg.* kryoskopisch anormale Werte (die Zahlen 99—105 statt 76, berechnet für C_2H_4OS). — *Thioacetamid*, C_2H_5NS, F. 108°, lieferte in *Acetamid*, C_2H_5ON, das entgegen CASTORO (Gaz. chim. ital. **28**. II. 317; C. **99**. I. 407) ein gutes Lösungsmittel für kryoskopische Bestimmungen ist, und *Formamid* n. Werte. — *Äthylthiocarbamat*, $CO(NH_2)C_2H_5S$, F. 108°, ergab in *Urethan* anormale Zahlen (182—185), das isomere *Äthylsulfocarbamat*, $CS(NH_2)OC_2H_5$, F. 38°, n. Werte (94—95, berechnet für C_3H_7ONS 105). — Aus den bisherigen Versa. mit Verbb. der Fettreihe wäre zu folgern, daß die Verbb. mit der Gruppe $\gtrless$CSH (*Thioessigsäure*, *Äthylthiocarbamat*) mit den entsprechenden die Gruppe $\gtrless$COH enthaltenden Körpern feste Lsgg. bilden im Gegensatz zu den die Gruppe $>$C : S führenden Verbb., wie *Thioacetamid* und *Xanthogenamid*. — *Thiophenol* lieferte in *Phenol* n. Zahlen. Die bei den aliphatischen Verbb. beobachtete Regelmäßigkeit scheint demnach für die aromatischen Körper keine Gültigkeit zu besitzen.

II. *p-Nitrochlorbenzol*, F. 83°, zeigt in *p-Nitrofluorbenzol*, F. 21°, anormales Verhalten, das weit schwächer war beim Auflösen der Fluorverb. im Chlornitrobenzol. In gleicher Weise hat man auch sonst schon beobachtet, daß von zwei isomorphen Körpern, die eine größere Differenz in ihren FF. zeigen, beim Auflösen des höher schm. in dem niedriger schm. eine weit deutlichere Anomalie auftritt, als im umgekehrten Falle. Ein Isomorphismus zwischen organischen Fluor- und Chlorderivaten war bisher nicht nachgewiesen worden. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 176—83. 7/8. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Breslau.

Fréd. Swarts, *Über einige fluorhaltige Alkylamine.* (I. Mitteilung.) Erhitzt man *Bromdifluoräthan*, $CHF_2 \cdot CH_2Br$, 3 Tage lang im Rohr mit 2 Mol. alkoh. NH_3 auf 125—145°, so erfolgt völlige Umwandlung des Bromdifluoräthans unter B. von Difluoräthylamin u. Tetrafluordiäthylamin; die Trennung dieser beiden Basen kann durch fraktionierte Dest. oder durch Umwandlung derselben in die Chlorhydrate oder Oxalate bewirkt werden. Das Oxalat des primären Amins ist ll. in W., das des sekundären ist swl.; die Chlorhydrate unterscheiden sich durch ihr Verhalten beim Vermischen der alkoh. Lsg. mit Ä., wobei das Chlorhydrat der primären Base zuerst ausfällt. *Difluoräthylamin*, $CHF_2 \cdot CH_2NH_2$, ist eine farblose, bewegliche Fl. von ammoniakal. Geruch u. hat Kp_{757}. 67,5—67,8°, $D^{11,9}$. 1,17576, $n_{He}^{11,9} = 1,34701$,

K = 0,0000334; es absorbiert CO_2 und ist mit W. in allen Verhältnissen mischbar. — Chlorhydrat, $C_3H_5NF_2 \cdot HCl$, Kristalle aus W., F. 183°, ll. in W. und sd. absol. A., zwl. in k. absol. A., fast unl. in Ä. — Sulfat, $(C_3H_5NF_2)_2H_2SO_4$, tafelförmige Kristalle aus W., ll. in W. u. A. — Pt-Salz, braune Kristalle, ll. in W. — Oxalat, $(C_3H_5NF_2)_2H_2C_2O_4$, ll. Kristalle. — Mit Chlorkohlensäureäthylester reagiert Difluoräthylamin in wss. oder äth. Lsg. unter B. von *Difluoräthylurethan*, $CHF_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$, weifse Blättchen aus PAe., F. 37,6°, Kp. 184—185,5°, unl. in W., ll. in A., Ä.; diese Verb. wird durch HNO_3 verwandelt in *Difluoräthylnitramin*, $CHF_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$, Kristalle, F. 22,4°, Kp_{12}. 111—112°, zl. in W., K = 0,00136. Das NH_4-Salz des Difluoräthylnitramins, $NH_4 \cdot C_2H_3O_2N_3F_2$, Nadeln aus A. vom F. 91°, ist ll. in W.; das Na-Salz, $Na \cdot C_2H_3O_2N_3F_2$, wird aus seiner Lsg. in Essigester durch Ä. in Nadeln ausgefällt und ist ll. in A., unl. in Ä.

Tetrafluordiäthylamin, $(CHF_2 \cdot CH_2)_2NH$, ist eine farblose, in W. zwl. Fl. von acetamidartigem Geruch und hat Kp_{758}. 124,4°, $D^{16,5}$. 1,30412, $n_{He}^{16,5}$ = 1,34904, K = 1,505·10^{-6}. — Chlorhydrat, $C_4H_7NF_4 \cdot HCl$, Nadeln aus A., F. 171°, ll. in W. u. A. — Sulfat, $(C_4H_7NF_4)_2H_2SO_4$, Prismen, zll. in W., weniger l. in A. — Oxalat, Kristalle, unl. in A., zwl. in k. W. — Durch HNO_2 wird Tetrafluordiäthylamin übergeführt in *Nitrosotetrafluordiäthylamin*, $(CHF_2 \cdot CH_2)_2N \cdot NO$, blafsgelbe Fl., Kp_{758}. 178,6°, $D^{16,5}$. 1,4490. (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 762—801. 1/8. [4/6.*] Gent. Lab. f. allg. Chemie.) HENLE.

Louis Henry, *Über das Kohlenstoffstickstoffsystem* $>C:N\cdot$ *mit doppelter Bindung.* (Mitbearbeitet von **Auguste Dewael**.) Verbb., welche die Gruppierung $\cdot CH:N\cdot$ enthalten, sind im Stande, sowohl Na-Disulfit, wie auch HCN additionell aufzunehmen. Mit konz. $NaHSO_3$-Lsg. erhält man kristallinische, wl. oder unl. Prodd. von der Formel $—CH(SO_3Na) \cdot NH—$, welche durch verd. SS. oder Basen ebenso wie die Na-Disulfitverbb. der Aldehyde und Ketone wieder gespalten werden; so liefert z. B. *Isoamylönanthylidenimin* eine in Blättchen kristallisierende, in W. swl. Verb. von der Zus. $C_8H_{15} \cdot CH(SO_3Na) \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. — Mit HCN verbindet sich *Äthyläthylidenimin*, $CH_3 \cdot CH:N \cdot C_2H_5$ (Kp. 48°), zu *α-Cyandiäthylamin*, $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_2H_5$, Kp. 153—154°; *Propylpropylidenimin*, $C_3H_7 \cdot CH:N \cdot C_3H_7$ (aus Propylamin u. Propionaldehyd, Kp. 101—102°), ergibt *α-Cyandipropylamin*, $C_3H_7 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_3H_7$, Kp. 176—177°; *Isobutyläthylidenimin*, $CH_3 \cdot CH:N \cdot C_4H_9$ (Kp. 90—91°), liefert *Isobutyl-α-cyanäthylamin*, $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_4H_9$, Kp. 168—169°. Durch Behandlung mit SS. werden diese Nitrilimine zu den entsprechenden Carbonsäuren verseift, so wird z. B. α-Cyandiäthylamin in α-Äthylaminopropionsäure, $CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$, übergeführt; Basen dagegen wirken spaltend auf die Verbb. ein unter B. von HCN, Aldehyd und primärem Amin. Bei Einw. primärer Amine auf ein Oxynitril und bei Einw. der cyanwasserstoffsauren Salze primärer Amine auf einen Aldehyd entstehen die genannten Nitrilimine gleichfalls; so läfst sich α-Cyandiäthylamin aufser aus Äthyläthylidenimin und HCN auch aus Milchsäurenitril, $CH_3 \cdot CHOH \cdot CN$, und Äthylamin oder durch Behandlung von cyanwasserstoffsaurem Äthylamin mit Acetaldehyd in wss. Lsg. gewinnen. — Dimethylamin reagiert mit HCN u. Formaldehyd analog und liefert, gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Reagenzien aufeinander einwirken läfst, *Cyantrimethylamin*, $(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CN$, Kp. 139°; bei Verwendung von Acetaldehyd statt Formaldehyd erhält man *Dimethyl-α-cyanäthylamin*, $(CH_3)_2N \cdot CH(CN) \cdot CH_3$, Kp. 144°; bei Verwendung von Aceton resultiert *Dimethyl-α-cyanisopropylamin*, $(CH_3)_2N \cdot C(CN)(CH_3)_2$, Kp. 152°. (Bull. Acad. roy. Belgique **1904**. 741—54. 1/8. [4/6.*].) HENLE.

F. M. Litterscheid u. **K. Thimme**, *Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf wässerige Formaldehydlösung und Trioxymethylen.* In den bis jetzt über diesen

Gegenstand erschienenen Arbeiten [vergl. u. a. LÖSEKANN (Chem.-Ztg. 33. 1406), HEMMELMAYR (Monatshefte f. Chemie 12. 533), GRASSI (Gaz. chim ital. 20. 267), COOPS (Rec. trav. chim. Pays-Bas 20. 267)] gelangen die betreffenden Autoren an Schlusse ihrer Betrachtungen fast alle zu verschiedenen Resultaten und Ansichten, deren Ursprung unschwer in der Anwendung unsicherer u. unzuverlässiger Untersuchungsmethoden zu finden ist. Die Vff. haben es daher unternommen, die einzelnen Arbeiten einer Nachprüfung zu unterziehen, um die Widersprüche über diesen Gegenstand endgültig aufzuklären. Sie liefsen zunächst trocknen HCl auf käufliche, Methylalkohol enthaltende Formaldehydlsg. einwirken. Als Hauptprod. wurde dabei in Übereinstimmung mit den Angaben LITTERSCHEIDs (LIEBIGs Ann. 316. 157; C. 1901. II. 26) der zuerst von FRIEDEL (C. r. d. l'Acad. des sciences 84. 247) durch Chlorierung des Methyläthers erhaltene *Chlormethyläther*, $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_3$, gefunden. Weitere Reaktionsprodd. sind: der schon von REGNAULT, bezw. SONAY (Ber. Dtsch. chem. Ges. 37. Ref. 337) erhaltene *Dichlormethyläther*, $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$, das in geringer Menge auftretende *Dichlortetraoxymethylen*, $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$, und ein *Dichlortrioxymethylen* der Formel: $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$. Die Identifizierung dieser 4 Körper geschah, soweit sie nicht direkt gefafst werden konnten, mit Hilfe ihrer Trimethylaminadditionsprodd., bezw. deren Gold- oder Platinsalzen. — In zweiter Linie wurden reine, methylalkoholfreie Formaldehydlsgg. der Einw. trocknen HCl ausgesetzt. Die B. von Chlormethyläther war hier nicht zu erwarten; in der Tat enthielt auch das abgeschiedene, äther. Reaktionsgemisch nur Dichlormethyläther und Dichlortrioxymethylen neben Dichlortetraoxymethylen. Für das Dichlortrioxymethylen konnte bewiesen werden, dafs es mit dem von SONAY dargestellten *Dichlormethylal* identisch ist; beide Verbb. liefern dasselbe Pyridinadditionsprod. — Durch die Verss. über die Einw. von HCl auf käufliche und reine Formaldehydlsg. war also bewiesen, dafs weder der von LÖSEKANN und COOPS (l. c.) als solcher angesprochene Chlormethylalkohol, noch auch der von beiden genannte Oxychlormethyläther, sowie das COOPSsche Oxychlortrioxymethylen in greifbarer Menge entstehen. — Die Vff. haben ferner nachgewiesen, dafs beim Erhitzen von trocknem Trioxymethylen mit HCl auf 180° nicht, wie GRASSI u. MASELLI (l. c.) behaupteten, Chlormethylalkohol, sondern Dichlortrioymethylen entsteht. — Die Identifizierung des bei der Einw. von HCl auf wss. Formaldehydlsg. etc. entstandenen Dichlormethyläthers mit dem durch Chlorierung von Monochlormethyläther gebildeten gelang mit Hilfe der Trimethylaminadditionsprodd.; bezüglich der Identifizierung des erhaltenen Monochlormethyläthers mit synthetischem Material vgl. das folgende Ref.

Experimenteller Teil. Einwirkung von HCl auf käufliche, methylalkoholhaltige Formaldehydlsg. Der Gehalt der angewandten Lsg. an Formaldehyd betrug 37,1%; die Lsg. enthielt nebenbei geringe Mengen von Aceton. Zur Best. des Gehalts an Methylalkohol behandelten die Vff. 100 ccm Formaldehydlsg mit ca. 150 g 10%ig. NH_3 mehrere Stunden, machten die Lsg. schwach sauer und unterwarfen sie der Destillation. Nach dem für das Destillat ermittelten spez. Gewicht ergab sich für die ursprüngliche Formaldehydlsg. ein Methylalkoholgehalt von 12%. Ein *Formal I* genanntes Präparat der Farbwerke Höchst a. M. zeigte einen Gehalt von 18% Methylalkohol, ein unbenanntes Präparat 11%. — 500 g des käuflichen Formalins wurden unter Eiskühlung mit HCl gesättigt; vorübergehend schied sich aus der Lsg. Trioxymethylen (F. 161°) in geringer Menge ab, welches sich beim weiteren Einleiten wieder löste, dafür schied sich eine ölige trübe Fl. ab, die das Reaktionsprod. darstellte und der fraktionierten Dest. unterworfen wurde. Bei 60 und 103° wurde Thermometerkonstanz beobachtet. Bei wiederholter Fraktionierung wurden folgende Anteile gesammelt: Erste Hauptfraktion A bei 58,5—62°, zweite Hauptfraktion E 100,5—101,5°; kleinere Fraktion B

zwischen 70—100° und D 91—92°. Die so erhaltenen Fraktionen wurden in äther. Lsg. mit Trimethylamin zusammengebracht, worauf die Zus. der entstandenen Additionsprodd. an den Platin-, bezw. Goldsalzen studiert wurde. — Fraktion A 58,5—62°: Enthielt nur *Chlormethyläther*, $ClCH_2 \cdot O \cdot CH_3$; Trimethylaminadditionsprod., $CH_2OCH_2N(CH_3)_3Cl$; spießige Kristalle. Platinsalz, $[ClN(CH_3)_3CH_2OCH_2]_2PtCl_4$, braunrote Prismen. F. 228—229°. — Fraktion B 70—100° bestand aus *Monochlor-* u. *Dichlormethyläther*. Beim direkten Zusammenbringen mit äth. Trimethylaminlsg. wurde ein Rk.-Prod. erhalten, welches in wss. Lsg. mit Platinchlorid sofort einen kristallinischen Nd. gab. Derselbe war das Platinsalz des Additionsprod. aus Dichlormethyläther und Trimethylamin $\{ClN(CH_3)_3CH_2]O\}PtCl_4 + H_2O$; vierseitige Blättchen, F. 241°; in der Mutterlauge blieb das entsprechende Salz des Monochlormethyläthers, $[ClN(CH_3)_3CH_2OCH_3]PtCl_4$, rhombische Kristalle vom F. 228°. — Fraktion D 91—92° war ebenfalls ein Gemisch von Mono- u. Dichlormethyläther. — Fraktion E 100,5—101,5° enthielt nur Dichlormethyläther, der in der üblichen Weise erkannt wurde. — Bei den wiederholten Fraktionierungen restierten Rückstände, die gesondert untersucht wurden. — Rückstand F über 103° enthielt Dichlormethyläther und ein *Dichlortrioxymethylen*, $ClCH_2OCH_2OCH_2Cl$, dessen Trimethylaminadditionsprod. ein Pt-Salz der Zus. $[ClN(CH_3)_3CH_2O]_2CH_2PtCl_4$, rhombische Kristalle vom F. 235—240°, lieferte. — Rückstand G über 117° enthielt vorwiegend *Dichlortetraoxymethylen*, dessen Trimethylaminadditionsprod. bei der Vereinigung der Komponenten in wss. Lsg. sofort ausfällt u. in wss. Lsg. mit Platinchlorid das Platinsalz, $[ClN(CH_3)_3CH_2OCH_2]_2OPtCl_4$, — hellgelber Nd., swl. in h. W. — liefert. — Daneben enthielt dieser Rückstand wahrscheinlich noch Dichlormethyläther u. Dichlortrioxymethylen, jedoch konnten beide Substanzen in diesem Falle mit Hilfe ihrer Trimethylaminadditionsprodd. nicht getrennt werden. — Rückstand H über 125° enthielt ebenfalls hauptsächlich *Dichlortetraoxymethylen;* Goldsalz des Trimethylaminadditionsprod., $[ClN(CH_3)_3CH_2OCH_2]_2O \cdot 2AuCl_3$, F. 204°. — Aus der Unters. geht demnach hervor, daß bei der Einw. von HCl auf methylalkoholhaltige Formaldehydlsg. in größter Menge Chlormethyläther, in geringerer Menge Dichlormethyläther erhalten werden; Dichlortrioxy- und Dichlortetraoxymethylen entstehen nur in ganz untergeordnetem Maße. Die Angaben Coops, welcher in seiner ausführlichen Abhandlung (l. c.) den Nachweis erbracht haben wollte, daß bei der Einw. von HCl auf käufliche Formaldehydlsg. die drei Körper: $HO \cdot CH_2 \cdot Cl$, $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ und $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2Cl$ entstehen, sind demnach aus der Literatur zu streichen. Die Vff. bemühen sich in einer eingehenden Besprechung der Coopsschen Abhandlung dessen Behauptungen Punkt für Punkt zu widerlegen u. fügen dazu noch einige selbst ausgeführte Verss. an. Bezüglich dieser breiten Ausführungen sei auf das Original verwiesen.

Einw. von HCl auf frisch bereitete, reine Formaldehydlsg. Eine solche Lsg. wurde in der Weise bereitet, daß Trioxymethylen in einer kupfernen Retorte vorsichtig erhitzt und der sich entwickelnde Formaldehyd in eisgekühltes W. eingeleitet wurde. Die Prüfung der Lsg. auf den Formaldehydgehalt geschah nach dem Verf. von Hugo Schiff (Chem.-Ztg. 2. 14). — Bei der Einw. von HCl auf eine solche reine Formaldehydlsg. war die Versuchsanordnung genau dieselbe als in dem oben beschriebenen Falle, die Methoden, deren sich die Vff. zur Trennung der verschiedenen entstandenen Verbb. bedienten, bestanden, wie bei den ersten Verss. in sorgfältiger Fraktionierung des Reaktionsgemisches und Unters. der einzelnen Anteile mittels Trimethylaminlsg. Es genügt, an dieser Stelle die Ergebnisse dieser Verss. anzuführen. Als wesentliches Ergebnis wurde festgestellt, daß bei Abwesenheit von Methylalkohol durch Einw. von HCl auf reine Formaldehydlsg. ebenso wie bei Anwesenheit desselben kein Chlormethylalkohol gebildet wird, sondern nur *Dichlormethyläther*, *Dichlortrioxymethylen* und *Dichlortetraoxymethylen*,

je nach den obwaltenden Versuchsbedingungen in wechselnden Mengenverhältnissen. — Wie bereits erwähnt, ist das *Dichlortrioxymethylen* mit dem von SONAY (l. c.) durch Chlorierung des Methylals hergestellten *Dichlormethylal* identisch. Zur endgültigen Bestätigung dieses Befundes stellten die Vff. aus beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Prodd. Pyridinadditionsverbb. her, die sich in nichts voneinander unterschieden. Pt-Salz, $[C_5H_5NClCH_2O]_2CH_2PtCl_4$, rechteckige Täfelchen. — Au-Salz, $[(C_5H_5NClCH_2O)_2CH_2]\cdot 2AuCl_3$, Nadeln. — Für die Darst. des Dichlormethylals wird eine besondere Vorschrift gegeben. — Die Vff. haben ferner Molekulargewichtsbestst. mit selbstbereiteten reinen Formaldehydlsgg. angestellt, weil sie zu der Ansicht gekommen waren, daſs in denselben a priori polymerer Formaldehyd (Trioxymethylen) vorhanden ist. Diese Ansicht wurde durch die Verss. bestätigt. Für konz. Formaldehydlsgg., welche durch Eindampfen verd. Lsgg. oder durch Auflösen von Paraformaldehyd von Trioxymethylen erhalten wurden, war dies schon früher von TOLLENS und KRAUT bestätigt worden.

Durch Einwirkung von HCl auf Trioxymethylen bei 180° wollten GRASSI und MASELLI (l. c.) Chlormethylalkohol erhalten haben. Die Vff. haben diese Verss. in derselben Weise wiederholt, aber gefunden, daſs dabei neben Dichlormethyläther nur *Dichlortrioxymethylen* gebildet wird. Die Charakterisierung erfolgte genau wie bei den obigen Verss. (LIEBIGs Ann. **334**. 1—49. 26/2. [21/6.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSBERGER.

F. M. Litterscheid und **K. Thimme**, *Einige Reaktionen der Chlormethylalkyläther*. Im Anschluſs an die vorstehend referierten Unterss. wurden teils zur Identifizierung des bei der Einw. von HCl auf Formaldehydlsgg. gefundenen Mono- und Dichlormethyläthers, teils um das Verhalten dieser beiden Äther gegenüber organischen Basen kennen zu lernen, einige Rkk. ausgeführt. — I. *Monochlormethyläther*. Bezüglich der Darst. dieses Ä. bemerken die Vff. in Ergänzung früherer Angaben, daſs sie zur Erzielung besserer Ausbeuten das Trioxymethylen unter Umschütteln mit methylalkoh. HCl übergieſsen und es unter kräftigem Rühren durch Einleiten eines HCl-Stromes in Lsg. bringen. Darauf heben sie den Ä. ab und rektifizieren ihn nach dem Trocknen. Der gleichen Modifikation bedient sich nach einer Privatmitteilung an die Vff. auch WEDEKIND. Das Additionsprod. mit Trimethylamin und dessen Pt-Salz wurde bereits im vorstehenden Ref. erwähnt. Bei der Anwendung synthetischen Materials wurden das gleiche Additionsprodukt erhalten. Es gibt mit Pikrinsäure eine gut kristallisierende Verb., $CH_2OCH_2N(CH_3)_3\cdot OC_6H_2(NO_2)_3$, dunkelgelbe Nadeln vom F. 198°; sll. in W. — Chlormethyläther u. Pyridin vereinigen sich in äth. Lsg. zu einem Additionsprod., welches in Form seines Hg-Salzes, $C_5H_5NClCH_2OCH_2\cdot HgCl_2$, leicht zu charakterisieren ist; viereckige Tafeln vom F. 91°. — Ohne Anwendung eines Verdünnungsmittel entsteht in heftiger Rk. keine Spur des Additionsprod., sondern nur Pyridinchlorid; HEMMELMAYR (Monatshefte f. Chemie **12**. 533) will dagegen mit LÖSEKANNs Chlormethylalkohol — der nach den Ergebnissen der 1. Unters. (vgl. das vorstehende Ref.) im wesentlichen Chlormethyläther war — und Pyridin ohne Verdünnungsmittel eine Additionsverb erhalten haben; diese Angabe dürfte falsch sein. — Chlormethyläther und Chinolin liefern am besten in Chlf.-Lsg. ein Additionsprod., welches als Pt- u. Au-Salz charakterisiert wurde. Pt-Salz, $(C_9H_7NClCH_2OCH_2)_2PtCl_4$, rhombische Tafeln vom F. 232—234°. — Au-Salz, $C_9H_7N\cdot ClCH_2OCH_2\cdot AuCl_3$, goldgelbe, rhombische Tafeln vom F. 126—127°. — Weitere Additionsprodd. wurden dargestellt: Mit Strychnin: *Verb.* $C_{21}H_{22}O_2N_2\cdot ClCH_2OCH_3$, blättrige Kristalle aus Chlf. und Äther; Pt-Salz, $(C_{21}H_{22}O_2N_2\cdot ClCH_2OCH_3)_2PtCl_4$, bräunliche Kristalle, die bei 250° nicht schm.; Au-Salz, $C_{21}H_{22}O_2N_2\cdot ClCH_2OCH_3\cdot AuCl_3$, Nadeln vom F. 193°. — Mit Narkotin: *Verb.* $C_{22}H_{19}O_7N\cdot ClCH_2OCH_3$, Blättchen vom F. 210°

unter Zers.; wird durch Zusatz von $AuCl_3$ zersetzt unter Abscheidung von Narkotingoldchlorid. — Mit Hexamethylentetramin: *Verb.* $(CH_2)_6N_4 \cdot ClCH_2OCH_3$ liefert mit $AuCl_3$ ebenfalls unter Zers. *Hexamethylentetramingoldchlorid*, $(CH_2)_6N_4 \cdot HAuCl_4$, goldgelbe Nadeln vom F. 192°. — Mit Cystisin: Die Isolierung war hier wieder nur mit Hilfe des Au-Salzes möglich; $C_{11}H_{14}ON_2 \cdot ClCH_2OCH_2 \cdot AuCl_3$, Kristalle vom F. 202° unter Zers. — Mit Dimethylamin: Das zerfliefsliche Rk.-Prod. wurde in das Au-Salz verwandelt; dasselbe besafs die Zus.: $[N(CH_2OCH_2)_2(CH_3)_2Cl]AuCl_3$, Blättchen vom F. 86—88°, u. ist demnach nicht das Salz eines einfachen Additionsprod., sondern einer quartären Base, die aus 1 Mol. Dimethylamin und 2 Mol. Chlormethyläther hervorgegangen ist. Durch Einw. von $PtCl_4$ entsteht aus dem Goldsalz das entsprechende Pt-Salz, $[N(CH_2OCH_3)_2(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$, rhombische Tafeln vom F. 997°. Versetzt man dagegen die wss. Lsg. des direkten Additionsprod. aus Dimethylamin und Chlormethyläther mit $PtCl_4$, so erhält man mehrere Prodd. von verschiedenen FF. und wechselnder Zus. Ein in Rosetten kristallisierendes Salz vom F. 212—214° erhält man z. B., wenn Dimethylamin mit Chlormethyläther in Lsg. längere Zeit stehen bleiben; es besitzt nach der Analyse die Zus.: $[N(CH_2OCH_3)_2(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4 + \{[NH(CH_3)_2]_2 \cdot 2HClPtCl_4\}$, d. h. 1 Mol. des Pt-Salzes der quartären Base u. 3 Mol. Dimethylaminplatinchlorid. Ein anderes in Nadeln kristallisierendes Salz vom F. 202—204° besteht nur aus 2 Mol. Dimethylaminplatinchlorid u. 1 Mol. des Pt-Salzes der quartären Base. — Chlormethyläther und Phenol liefern einen porzellanartigen unl. Körper, den schon BAEYER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 5. 1095) durch Zusammenbringen von Formaldehyd und HCl mit Phenol erhalten hatte. Ein ähnliches Prod. entsteht mit Resorcin. Aus Anilin u. Chlormethyläther bildete sich ein salzsaures Anilin.

II. *Chlormethyläthyläther* reagiert wie Chlordimethyläther in der gleichen Weise mit organischen Basen. Mit Trimethylamin in äther. Lsg. entstand ein weifses, kristallinisches Additionsprod. mit etwas höherem Cl-Gehalt als dem berechneten, welches mit $PtCl_4$ ein gelbes Salz vom F. 226° lieferte; dasselbe wurde als ein Doppelsalz aus dem Pt-Salz des Additionsprod. und Trimethylaminplatinchlorid erkannt. Zus.: $[N(CH_2OC_2H_5)(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4 + [N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$. Mit $AuCl_3$, an Stelle von $PtCl_4$, wurde dagegen das reguläre Au-Salz, $[N(CH_2OC_2H_5)(CH_3)_2Cl]AuCl_3$, Blättchen vom F. 139°, erhalten. Das reguläre Pt-Salz, $[N(CH_2OCH_3)(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$, blättrige Kristalle vom F. 230° erhält man aus dem Au-Salze, wenn man das Au mit H_2S ausfällt und das H_2S-Filtrat mit $PtCl_4$ behandelt. Dasselbe Pt-Salz wird erhalten, wenn man das Doppelsalz (vgl. oben) nach Zusatz von A. mit NaOH gelinde erwärmt, um das Trimethylamin zu entfernen, und den Nd. aus A. kristallisiert. — Mit Pyridin gibt Chlormethyläthyläther ebenfalls ein Additionsprod. von etwas zu hohem Cl-Gehalt. Die daraus erhaltenen Salze besafsen folgende Zus.: Pt-Salz, $(C_5H_5N \cdot ClCH_2OC_2H_5)_2PtCl_4$, Tafeln vom F. 178°. — Au-Salz, $C_5H_5N \cdot ClCH_2OC_2H_5 \cdot AuCl_3$, Blättchen vom F. 87—88°.

III. Dichlormethyläther wurde noch mit Chinolin zusammengebracht. Das direkte Additionsprod. besafs die Zus.: $[C_9H_7N \cdot ClCH_2]_2O$. Pt-Salz, $[(C_9H_7N \cdot ClCH_2)_2O]PtCl_4$, wl. Nadeln vom F. 232°. — Au-Salz, $[(C_9H_7N \cdot ClCH_2)_2O]AuCl_3$, Nadeln, die bei 250° noch nicht schm. Die Additionsprodd. des Dichlormethyläthers sind beständiger als die analogen Verbb. des Chlormethyläthers. (LIEBIGS Ann. **334**. 49—67. 26/2. [21/6.] Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) HÖNIGSB.

Moritz Kitt, *I. Über Elaeomargarinsäure.* Die im chinesischen Holzöl enthaltene eigentümliche Fettsäure ist aufser von ihrem Entdecker CLOËZ bezüglich ihrer Zus. nicht näher untersucht worden. Nach CLOËZ nahm diese von ihm *Elaeomargarinsäure* genannte S. in 14 Tagen 8,5% an Gewicht zu; nach Vf. ist diese Gewichtszunahme schon nach wenigen Stunden gröfstenteils erreicht und auch

während des Abwägens der S. deutlich erkennbar. Wahrscheinlich hatte CLOEZ eine bereits durch Oxydation veränderte S. unter Händen. Die Elementaranalyse der Elaeomargarinsäure, rhombische Plättchen, F. 48°, lieferte keine verläßlichen Zahlen, auch die Oxydation mit HNO_3 nach OVERBECK (LIEBIGs Ann. **140**. 39) u. LIMPACH (LIEBIGs Ann. **190**. 294), sowie mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. führten zu keinem Ergebnis. Unter den Oxydationsprodd. war im ersten Falle einmal *Azelainsäure*, bei Anwendung von $KMnO_4$ *Dioxystearinsäure* und eine in W. l. feste *Fettsäure*, F. 97—102°, neben bedeutenderen Mengen flüchtiger Fettsäuren nachweisbar. Schließlich empfiehlt Vf. den von CLOEZ benutzten Namen *Elaeococcaöl* für das fette Öl der Samen von Aleurites cordata syn. Elaeococca vernicia, da unter der gegenwärtig meist bevorzugten Bezeichnung Holzöl auch der „*Gurjunbalsam*" im Handel erscheint. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 190—91. Sept.) ROTH-Breslau.

Vl. Stanĕk, *Über das Betainperjodid und über die quantitative Bestimmung des Betains durch eine Lösung von Jod in Jodkalium.* Aus wss. Betainsalzlsg. fällt J, in KJ gel., einen braunroten Nd., der rasch in grüne, fuchsinähnliche Kristalle übergeht. Dasselbe geschieht bei Fällung von salzsaurem oder freiem Betain mit einer Lsg. von J in HJ. Freies Betain wird durch neutrale Jodjodkaliumlsg. erst nach dem Ansäuern gefällt. Die Zus. des Nd. variiert nach den Fällungsbedingungen u. nähert sich der des Hexajodids, $C_5H_{11}NO_2 \cdot HJ \cdot J_6$. Der Nd. ist ll. in A., HJ und wss. KJ-Lsg., wl. in W., und schmilzt unter Zers. bei 58—61°. Aus sehr konz. Betainlsg. wird durch HJ-Jodlsg. eine braune, kristallinische, in der Zus. dem Trijodid nahekommende Substanz gefällt, die, mit W. übergossen, sofort grün wird und Metallglanz annimmt.

Aus reinen 1—3%ig. Betainchlorhydratlsgg. wird das Betain durch Kaliumtrijodid (100 g KJ u. 153 g reines, cyanfreies J, in 200 ccm W. gel.) fast quantitativ gefällt, wenn man die Lsg. mit NaCl sättigt und mit konz. NaCl-Lsg. auswäscht. Erst ein bedeutender Überschuß des Fällungsmittels u. eine stärkere Verdünnung der Betainlsg. erwiesen sich als nachteilig. Auch aus Lsgg., die 44% H_2SO_4 enthalten, läßt sich das Betain mit Vorteil fällen. Das Betain kann als Perjodid von Glykokoll, Asparagin, Tyrosin, Glutaminsäure und NH_3-Salzen getrennt werden. Ohne Einfluß waren in den angewendeten Mengenverhältnissen Essigsäure, Milchsäure und die Aschenbestandteile der Melasse. Zum Teil wurden niedergeschlagen Harnstoff u. die in LIEBIGs Fleischextrakt enthaltenen Substanzen. In angesäuerter verd. Melasselsg. entsteht durch Kaliumtrijodid eine schwarze, kristallinische Ausscheidung, deren N (1,64%) zu ca. 65% aus Betain-N besteht. Die Unterss. werden fortgesetzt. (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **28**. 578—83. August. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) MACH.

C. Loring Jackson und **Paul Shortt Smith**, *Über gewisse Derivate des Trichlortrinitrobenzols.* Häufig wiederholte Verss., das *1,3,5-Trichlor-2,4,6-trinitrobenzol* nach den Angaben von JACKSON und WING (Amer. Chem. J. **9**. 354) darzustellen, verliefen negativ, bis von CARLTON (vgl. JACKSON und CARLTON, Amer. Chem. J. **31**. 368; C. **1904**. I. 1407) gefunden wurde, daß bei der Umwandlung des Trichlordinitrobenzols in die Trinitroverb. ein Rückflußkühler verwendet werden müsse. Die Unters. des Trichlortrinitrobenzols wurde von den Vff. weitergeführt.

Mit einer alkoh. Lsg. von Natriumäthylat reagiert Trichlortrinitrobenzol auch bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft unter B. von *Trinitrophloroglucintriäthyläther*, $C_6(OC_2H_5)_3(NO_2)_3$, F. 119° (JACKSON und WARREN, Amer. Chem. J. **15**. 615; C. **94**. I. 201) und *Trinitrophloroglucin*, $C_6(OH)_3(NO_2)_3 \cdot H_2O$, F. 160—161° (JACKSON und WARREN, l. c.). Beim Tribromtrinitrobenzol (vergl. JACKSON und LAMAR, Amer. Chem. J. **18**. 664; C. **96**. II. 969) findet bei Einw. von $NaOC_2H_5$

auch ein teilweiser Ersatz der Nitrogruppen statt, und es wird in beträchtlicher Menge Tribromnitroresorcindiäthyläther gebildet. Bei der Trichlorverb. ist das auch nicht spurenweise der Fall.

Bei Einw. von Natriummalonester wird wahrscheinlich ein Cl-Atom durch den Malonesterrest ersetzt. Das betreffende Malonesterderivat konnte jedoch nicht isoliert werden, da es bei der Behandlung mit Wasserdampf in *Dichlortrinitrophenylessigester* übergeht. Die analoge Tribromverb. reagiert mit Natriummalonester unter B. von Bromtrinitrophenylmalonester, $C_6HBr(NO_2)_3CH(CO_2C_2H_5)_2$, indem ein Br-Atom durch den Malonesterrest, ein anderes durch H ersetzt wird (JACKSON u. MOORE, Amer. Chem. J. **12**. 7; C. **90**. I. 675). Ein ähnlicher Ersatz von Cl durch H konnte bei der Trichlorverb. nicht beobachtet werden. Die entsprechenden Dinitrobenzole zeigen den gleichen Unterschied in ihrem Verhalten gegen Natriummalonester (JACKSON und LAMAR, l. c.). Wird Dichlortrinitrophenylessigester mit Natriummalonester behandelt, so wird ein zweites Cl-Atom durch den Malonesterrest ersetzt. Aus der Analyse der entstehenden Verb. geht nicht unzweideutig hervor, ob *Chlortrinitrophenylenmalonessigester* oder *Chlortrinitrophenylendiessigester* vorliegt. Da die Verb. mit Wasserdampf behandelt wurde, ist das letztere wahrscheinlicher. Die Analysenzahlen stimmen aber besser auf die Formel $C_6Cl(NO_2)_3(CH_2 \cdot CO_2C_2H_5)[CH(CO_2C_2H_5)_2]$, die deshalb von den Vff. vorläufig als richtig angenommen wird. Auch das dritte Cl-Atom konnte durch Natriummalonester entfernt werden, doch gelang es nicht, ein bestimmtes organisches Reaktionsprod. zu fassen.

Durch Anilin wird der Dichlortrinitrophenylessigester in den *Dianilidotrinitrophenylessigester* umgewandelt, eine Verb., die mit Bzl. ein *Additionsprod.* liefert. Die Tendenz, Additionsprodd. zu liefern, scheint für Nitroanilidobenzole (vgl. JACKSON und HERMAN, Amer. Chem. J. **16**. 35; C. **94**. I. 495 und JACKSON u. CARLTON, l. c.) charakteristisch zu sein. Diese Frage soll noch genauer untersucht werden.

Beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr (150—160°) geht der Dichlortrinitrophenylessigester in *3,5-Dichlor-2,4,6-trinitrotoluol* und der Chlortrinitrophenylenmalonessigester unter gleichen Bedingungen in *5-Chlor-2,4,6-trinitroxylol*, F. 218° (KLAGES und KNOEVENAGEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 2046; C. **95**. II. 875) über.

Experimentelles. *Dichlortrinitrophenylessigsäureäthylester*, $C_6Cl_2(NO_2)_3CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. Zu radialen Gruppen vereinigte, schlanke Prismen, F. 130—131°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton; l. in k. Alkoholen, Ä., CS_2, Eg.; wl. in Lg.; unl. in W. Starke Mineralsäuren wirken in der Kälte nicht ein. Löst sich in h. NaOH mit roter Farbe. — *Dianilidotrinitrophenylessigsäureäthylester*, $C_6(NHC_6H_5)_2(NO_2)_3CH_2CO_2C_2H_5$, entsteht aus der Dichlorverb. bei zweistünd. Erwärmen mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade. Beim Umkristallisieren aus Bzl. wird ein Gemisch von Kristallen der benzolhaltigen und benzolfreien Verb. erhalten. Die benzolfreie Verb. bildet schlanke, rote Prismen, F. 201°, ll. in Aceton, h. Chlf.; h. Bzl.; wl. in k. Bzl., Ä., CS_2, Eg.; swl. in k. Lg., Alkoholen; unl. in W., konz. HCl wirkt nicht ein, konz. HNO_3 gibt in der Wärme gelbe, konz. H_2SO_4 in der Kälte weinrote Lsg. und verkohlt in der Wärme. Das *Benzoladditionsprod.*, $C_6(NHC_6H_5)_2(NO_2)_3CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \cdot 2C_6H_6$, wird rein erhalten, wenn aus der durch Schnee gekühlten Benzollsg. Bzl. durch einen Luftstrom verdunstet wird. Goldgelbe Kristalle, die das Bzl. bei 20—30° in einigen Stunden, schneller bei 100° abgeben und deshalb wie die benzolfreie Verb. bei 201° schm. — *3,5-Dichlor-2,4,6-trinitrotoluol*, $C_6Cl_2(NO_2)_3CH_3$. Schlanke, flache Prismen, F. 200—201°, ll. in Bzl., Aceton, h. Chlf.; l. in h., wl. in k. Alkoholen, Ä., Lg., CS_2, Eg.; unl. in W. Wird durch kons. SS. oder NaOH auch in der Wärme nicht angegriffen. — *Chlortrinitrophenylenessigsäuremalonsäuretriäthylester*, $C_{17}H_{18}O_{12}N_3Cl$, weiße, stark verzweigte Nadeln, F. 147—148°, ll. in Bzl., Chlf., Aceton; l. in Ä., CS_2, Lg.; wl. in k., l. in h. Alkoholen, Eg.; unl. in

Wasser. Wird von kons. Mineralsäuren in der Kälte. von kons. HCl auch in der Wärme nicht angegriffen, h. HNO_3 gibt rote Lsg., h. H_2SO_4 wirkt verkohlend. (Amer. Chem. J. **32**. 168—81. Aug. Chem. Lab. of HARVARD College.) ALEXANDER.

Humphrey Owen Jones, *Notiz über Verbindungen, die ein asymmetrisches Stickstoff- und ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten.* Um festzustellen, ob die Einführung eines asymmetrischen N-Atoms in das Molekül einer Verb. mit asymmetrischem C-Atom ähnlich wirkt, wie die Einführung eines zweiten asymmetrischen C-Atoms, wurden die Verbb. untersucht, welche bei Vereinigung von Methyl-l-amylanilin mit Allyljodid und mit Benzyljodid gebildet werden. Das aus Methyl-l-amylanilin ($[\alpha]_D^{15} = +10{,}8°$) u. Allyljodid entstehende *Methylallyl-l-amylphenylammoniumjodid* erwies sich als rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ betrug 1,5° u. stieg nach dem Umkristallisieren des Salzes aus A. auf 16,3° in A. und 21,8° in Chlf. Man mufs demnach annehmen, dafs zwei Verbb., eine rechtsdrehende und eine linksdrehende, gebildet werden, von denen die erstere in A. weniger l. ist; dafs das Drehvermögen der Ggw. des N-Atoms und nicht der des C-Atoms zuzuschreiben ist, ergibt sich aus dem Verhalten des Salzes in Chloroformlsg. $[\alpha]_D$ einer solchen Lsg. fällt zuerst rasch, dann langsamer, bis es den konstanten Wert 3,1° erreicht: eine Erscheinung, die offenbar der Umwandlung des einen Isomeren in das andere durch Dissociation in tertiäres Amin und Alkyljodid und nachfolgende Wiedervereinigung zuzuschreiben ist. — Rohes *Methyl-l-amylbenzylphenylammoniumjodid* erwies sich gleichfalls als rechtsdrehend; durch Umwandlung in das d- u. l-Kampfersulfonat, Umkristallisieren der letzteren aus Essigester u. Rückverwandlung in das Jodid läfst es sich in ein l-Jodid ($[\alpha]_D = -10°$ in A.) und ein d-Jodid ($[\alpha]_D = +25{,}7°$ in A.) spalten. In Chlf.-Lsg. ändert sich das Drehvermögen dieser Jodide sehr rasch, bis es den konstanten Wert $[\alpha]_D = +2{,}6°$ (in beiden Fällen) erreicht. — Die Vereinigung von Methyl-l-amylanilin mit CH_2J wurde gleichfalls untersucht; es resultierte ein kristallinisches Salz, das aber in 7%ig. alkoh. Lösung kein merkliches Drehvermögen aufwies. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **12**. 466—68. 19/8.) HENLE.

Humphrey Owen Jones u. **J. P. Millington**, *Die räumliche Konfiguration dreiwertiger Stickstoffverbindungen.* Um zu erfahren, ob ein dreiwertiges N-Atom optische Aktivität zu veranlassen vermag, wurden das d-Kampfersulfonat des Benzylphenylhydrazins und das Brucinsalz der Methyläthylanilinsulfosäure dargestellt und auf ihr Drehvermögen untersucht. *Benzylphenylhydrazin-d-kampfersulfonat*, $C_{22}H_{30}O_4N_2S = (C_6H_5)(C_7H_7)N(NH_2)\cdot C_{10}H_{16}O_4S$, kristallisiert aus Essigester + Ä. in Prismen vom F. 156—157° und ist swl. in W.; $[M]_D$ betrug in 2%ig. was.-alkoh. Lsg. 53—54°, änderte sich beim Umkristallisieren des Salzes nicht merklich, u. das regenerierte Benzylphenylhydrazin erwies sich als inaktiv. — *Methyläthylanilinsulfosäure*, $(CH_3)(C_2H_5)N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$, wurde durch Erhitzen von Methyläthylanilin mit H_2SO_4 auf 180—190° u. durch Erhitzen von Methyläthylanilin mit Chlorsulfosäure bereitet; sie kristallisiert aus verd. A. in farblosen Nadeln vom F. 249—250° und ist ll. in W., weniger l. in A. Das Ba-Salz hat die Zus. $Ba(C_9H_{12}O_3NS)_2 + 2H_2O$; das Brucinsalz, $C_{23}H_{26}O_4N_2\cdot C_9H_{13}O_3NS + 4H_2O$, in W. und organischen Lösungsmitteln wl. Prismen vom F. 60—61°, die bei 100° das Kristallwasser abgeben und dann bei ca. 90° schm., zeigt das einem Salz des Brucins mit einer inaktiven S. entsprechende Drehvermögen, und dieses ändert sich beim Umkristallisieren des Salzes nicht. — Die Verss. lehren, ebenso wie die kürzlich veröffentlichte Arbeit von KIPPING u. SALWAY (J. Chem. Soc. London **85**. 438; C. **1904**. I. 954. 1445) über die Einw. optisch aktiver Säurechloride auf Amine, dafs die Konfiguration dreier einwertiger Gruppen, welche mit dem dreiwertigen N-Atom verknüpft sind, eine plansymmetrische ist. (Proc. Cambridge Phil. Soc. **12**. 489—92. 19/8.) HENLE.

Oskar Scarpa, *Die Viskosität der Lösungen von Wasser und Phenol.* Die innere Reibung der Lagg. wurde mit dem POISEUILLEschen App. gemessen und nach der HAGENBACHschen Formel berechnet. Untersucht wurden Lagg. von 0—100% *Phenol* bei Temperaturen zwischen 67,5° (der kritischen Lösungstemperatur), 70, 75, 80 u. 85°. Die graphische Aufzeichnung (Prozentgehalt Phenol = Abscisse, η = Ordinate) ergab, daſs alle Isothermen je zwei Wendepunkte besitzen, die bei jeder Temperatur bei 15 und 58% Phenol liegen. Ob diese Erscheinung auf einer Hydratation oder auf der Dissociation von Komplexen beruht, soll durch weitere Messungen entschieden werden. (Journal de Chimie Physique **2**. 447—51. R. Istituto di Studi superiori. Florenz.) SACKUR.

John C. Hessler, *Über Phenylmalonsäurenitril.* (Vorläufige Mitteilung.) Frühere Unterss. über die Salze des Äthyl- und Benzylmalonsäurenitrils (Amer. Chem. J. **22**. 169; C. **99**. II. 703) haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daſs in diesen Salzen das Metall an den Stickstoff gebunden ist. Um weitere Belege für diese Annahme zu erhalten, hat Vf. *Phenylmalonsäurenitril* u. Salze desselben dargestellt. Das Nitril wurde aus *Phenylcyanacetamid* und dieses aus *Phenylcyanessigester* erhalten.

Phenylcyanessigsäureäthylester, $C_{11}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5CH(CN)CO_2C_2H_5$. B. Eine Lag. von 56 g Kohlensäureäthylester in 350 ccm absol. Ä. wird mit 10,9 g Natriumdraht versetzt und allmählich 56 g Benzylcyanid zugefügt. Nach beendeter Rk. wird 12 Stdn. lang stehen gelassen, mit verd. H_2SO_4 angesäuert und das aus der äth. Lag. in üblicher Weise isolierte Reaktionsprod. bei vermindertem Druck wiederholt fraktioniert. Farbloses Öl, Kp_{10}. 165,5°, Kp_{760}. 275° unter geringer Zers., D^{22}. 1,09, unl. in W., leicht mischbar mit organischen Lösungsmitteln. Wird durch k. verd. SS. nicht angegriffen, ll. in wss. Alkalien. Bei sofortigem Ansäuern einer alkal. Lag. wird der Ester unverändert ausgefällt. Bei Einw. von Na auf die absol. äth. Lag. des Esters entsteht ein Na-Salz, $C_{11}H_{10}O_2NNa$, als weiſses, hygroskopisches Pulver, das in verd. alkoh. Lag. mit $AgNO_3$ weiſsen, sich schnell schwärzenden Nd. gibt. Wird der Ester (42,2 g) mit wss. konz. NH_3 (49 g) behandelt, so geht er zunächst in Lag., und bei mehrstündigem Stehen scheidet sich in theoretischer Menge *Phenylcyanacetamid*, $C_9H_8ON_2$ = $C_6H_5CH(CN)CONH_2$, aus. Groſse Kristalle (aus absol. A.), F. 147°, unl. in k. W., swl. in A.; wl. in k. A., ll. in h. absol. A.; ll. in k. 10%ig. NaOH unter Entw. von NH_3. — *Phenylmalonsäurenitril*, $C_9H_6N_2$ = $C_6H_5CH(CN)_2$. B. 5 Mol. Amid (8 g) und 2 Mol. PCl_5 (4,2 g) werden in einen ANSCHÜTZschen Kolben gebracht, auf 23 mm evakuiert, in einem Metallbade auf 120—125° und nach dem Schm. der M. so hoch erhitzt, daſs das Nitril in das Ansatzrohr überdestilliert. Groſse, weiſse Kristalle (aus verd. A. oder aus Ä. + Lg.). Das geschmolzene Nitril erstarrt zu hexagonalen Platten; F. 68—69°, Kp_{21}. 152—153° ohne Zers.; wl. in W. und Lg.; ll. in A. und Ä. Im Gegensatz zum Benzylmalonsäurenitril (l. c.) wird Phenylmalonsäurenitril auch durch konz. Alkalien nur schwer verseift. Nach 24-tägigem Stehen mit viel überschüssiger 10%ig. NaOH konnte über die Hälfte der angewandten Menge unverändert zurückerhalten werden, nach 10 Min. langem Kochen fast die Gesamtmenge, ebenso nach 4-tägigem Stehen und 30 Min. langem Kochen mit überschüssigem alkoh. KOH. Das Nitril ist in wss. Sodalsg. unverändert l. Wss. Lagg. geben mit $CuSO_4$, $HgCl_2$ und $AgNO_3$ Ndd. Das Na-Salz, $C_9H_5N_2Na$, entsteht bei Einw. von etwas überschüssigem Na (0,8 g) auf eine Lag. des Nitrils (3,8 g) in absol. Ä. (75 ccm). Die Rk. verläuft sehr langsam und wird durch Zusatz von 1 Tropfen A. beschleunigt. Sieht frisch weiſs aus, wird beim Stehen über H_2SO_4 im Vakuum violett. Alkyljodide wirken unter den gewöhnlichen Bedingungen, wenn überhaupt, nur sehr langsam ein. Aus der wss. Lag. des Salzes wird das Nitril beim Ansäuern unver-

ändert zurückerhalten. Die wss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$, Bleiacetat, $CuSO_4$, $AgNO_3$ und $HgCl_2$ Ndd. In Benzollsg. wirkt Na auf das Nitril nicht ein. Das Ag-Salz des Phenylmalonsäurenitrils ist sehr unbeständig und konnte deshalb nicht isoliert werden. Wird eine mit Eisw. gekühlte alkoh. Lsg. des Nitrils mit der äquimolekularen Menge alkoh. $AgNO_3$-Lsg. versetzt, so fällt in theoretischer Menge ein weifser, käsiger Nd., der nach wenigen Minuten zunächst stahlblau und dann hellbraun wird, aus. Durch Ä. kann diesem Nd. die organische Substanz zum gröfsten Teile, aber nicht vollkommen entzogen werden. Beim Eindampfen des ätherischen Extraktes hinterbleibt ein gummöser Rückstand, aus dessen äth. Lsg. durch Lg. eine in vacuo bei 147—148° schmelzende Verb. isoliert werden kann. Diese Verb. ist nicht das einzige Reaktionsprodukt. Unterss. über die entstehenden Verbb. sind im Gange.

Phenylcyanessigsäure, $C_9H_7O_2N$, wurde durch Verseifen des Äthylesters (Schütteln der äth. Lsg. mit NaOH) erhalten; F. 92°; l. in W., A., Ä., h. Bzl.; unl. in Lg. Zers. sich bei 150—160° in Benzylcyanid und CO_2. — Bei Einw. von 1 Atom Na (in absol. A.) und 1,5 Mol. CH_3J auf die absol. alkoh. Lsg. des Phenylmalonsäurenitrils entsteht *Phenylmethylcyanacetimidoäthylester*, $C_{12}H_{14}ON_2$. Schwach aromatisches Öl, Kp_{16}. 152—153°, Kp_{22-23}. 158—159°, unl. in W., ll. in A. und Ä. Aus der alkoh. Lsg. wird durch konz. HCl sofort NH_4Cl ausgefällt. — Wirken in analoger Weise $NaOC_2H_5$ und Benzylchlorid auf Phenylmalonsäurenitril ein, so entsteht *Phenylbenzylmalonsäurenitril*, $C_{16}H_{12}N_2$. Federige Aggregate langer Nadeln (aus Ä. + Lg.), F. 97—98°, ll. in Ä. und A.; unl. in Lg. und W. Wird durch wss. Alkalien auch bei 100° nicht angegriffen. — Wird eine absol. alkoh. Lsg. von Phenylcyanessigsäureester mit 1 Atom Na in absol. A. und 1 Mol. Benzylchlorid versetzt, so entsteht *Phenylbenzylcyanessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{17}ON_2$. Dickes, farbloses Öl, Kp_{22}. 231—233°, Kp_{16}. 216—217°, D^{22}. 1,13. Kristallisiert in einer Kältemischung und bei Wintertemperatur nicht. Unl. in W., wird von wss. Alkalien nicht angegriffen. (Wird fortgesetzt.) (Amer. Chem. J. **32**. 119—30. Aug. [25/1.] Chicago. Kent. Chem. Lab. of the Univ. of Chicago.) ALEXANDER.

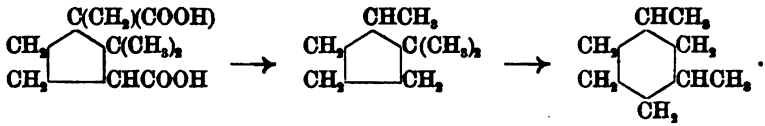
G. Bruni und **E. Tornani**, *Über Pikrate von ungesättigten Verbindungen.* Verss. mit *Methyl-* und *Isomethyleugenol*, *Safrol* und *Isosafrol*, *Apiol* und *Isoapiol*, sowie mit *Asaron* ergaben, dafs die eine Allylgruppe $—CH : CH_2$ in der Seitenkette enthaltenden ungesättigten Verbb. (Methyleugenol, Safrol, gewöhnliches und Aneth-Apiol) keine Pikrate liefern. Dagegen verbinden sich die eine Propenylgruppe $—CH : CHCH_3$ in der Seitenkette enthaltenden Verbb. sehr leicht mit Pikrinsäure, was man auch schon an der beim Mischen ihrer Lsgg. mit Pikrinsäure auftretenden rot bis rotbraunen Färbung erkennt. Die eine Dioxymethylengruppe, CH_2O_2, enthaltenden Derivate (Isosafrol u. Isoapiol) bilden gut kristallisierte, relativ beständige Pikrate, die auch zu ihrer Isolierung und Erkennung dienen können. Isomethyleugenol und Asaron geben weniger beständige und schlechter kristallisierende Derivate. Das Verhalten gegen Pikrinsäure bildet daher ein einfaches Mittel, zu erkennen, ob eine aromatische Verb. in der Seitenkette eine Allyl- oder Propenylgruppe enthält, wie RIMINI auch bei der Unters. von *Myristicin* und *Isomyristicin* bestätigen konnte.

Experimenteller Teil. Pikrate von: a) *Isomethyleugenol*, $C_{17}H_{17}O_9N_3$. B. Beim Mischen äther., alkoh. oder Bzl.-Lsgg. der Komponenten. Rotbraune Nadeln, F. 40—45°, sich rasch zers. — b) *Asaron*, $C_{18}H_{19}O_{10}N_3$. Braunschwarze Nadeln, F. 81—82°. — c) *Isosafrol*, $C_{16}H_{12}O_9N_3$. Glänzende, rote, stabile Nadeln, F. 73°. — d) *Isoapiol*, $C_{18}H_{17}O_{11}N_3$, feine, rotbraune Nadeln, F. 89—90°. — e) *Aneth-Isoapiol*, $C_{18}H_{17}O_{11}N_3$, relativ stabilste, rote, nadelförmige Prismen, F. 81°. — Molekulargewichtsbestimmungen der beiden letztgenannten Pikrate in Acetophenon er-

gaben eine fast vollständige Spaltung derselben in ihre Komponenten. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 184—87. 7/8. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) Roth-Breslau.

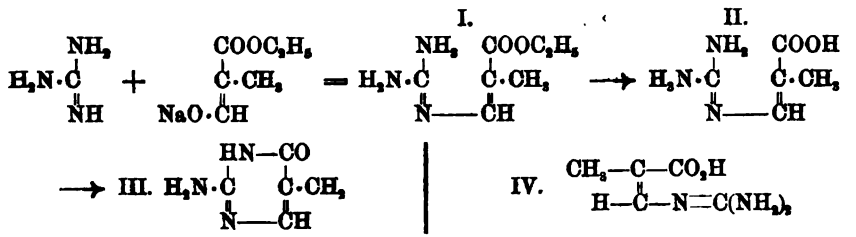
L. Balbiano und **L. Angeloni**, *Über das 1,3-Dimethylcyklohexan, ein Derivat der Kampfersäure.* Nach den neueren Unterss. von Balbiano, Bredt u. Komppa ist die Kampfersäure ein Derivat des Cyklopentans. Bei der Reduktion derselben mit HJ entsteht jedoch nach Wreden, Wallach u. a. ein KW-stoff C_8H_{16}, ein Derivat des Cyklohexans. Vff. haben diese Verss. aufgenommen, erhielten ebenfalls den KW-stoff C_8H_{16}, der sich identisch mit dem *1,3-Dimethylcyklohexan* von Zelinsky (Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. 781) erwies.

Experimenteller Teil. 8 g Kampfersäure wurden zunächst 4 Stdn., dann noch 6 Stdn. bei 200° mit 1,5 g rotem P und 15 ccm HJ, Kp. 127°, erhitzt. Die Hauptfraktion bildet bei der darauffolgenden Dest. der *KW-stoff* C_8H_{16}, D^{15}_0. 0,7741, Kp_{751}. 120°, n_D^{15}. 1,427, identisch mit dem *1,3-Dimethylcyklohexan* von Zelinsky. Bei etwa 50-stünd. Kochen des KW-stoffs (9 g) mit 90 g HNO_3, D. 1,4, erhielten Vff. neben geringen Mengen von *Trinitro-m-xylol* und *Ameisensäure Glutarsäure*, F. 98—99°, identifiziert durch das Cu-Salz, $C_5H_6O_4Cu$, und durch das *Anilderivat*, $C_5H_5(CONHC_6H_5)COOH$, kleine, weiße Nadeln, F. 126—127°, unl. in W., das auch zum Vergleich direkt aus reiner Glutarsäure, etwas überschüssigem Acetylchlorid u. Anilin gewonnen wurde. Der Mechanismus der Umwandlung des Cyklopentans in Cyklohexan wäre durch folgendes Schema zu veranschaulichen:



Es handelt sich hierbei um eine Rk. umgekehrt der von Rijner, Markownikoff u. Zelinsky beobachteten Umwandlung. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 142—48. 7/8. [Juli.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) Roth-Breslau.

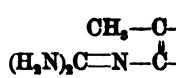
Treat B. Johnson und **Samuel H. Clapp**, *Untersuchungen über Pyrimidine. Synthese von 2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin.* (*6. Mitteilung.*) Von den beiden Monoaminomethylpyrimidinen, die theoretisch bei der Hydrolyse Thymin geben können, ist das 2-Oxy-6-amino-5-methylpyrimidin vor kurzem (S. 240) von Wheeler und Johnson dargestellt und in Thymin übergeführt worden. In der vorliegenden Abhandlung wird das *2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin* (III.) beschrieben. Diese

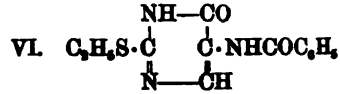


Verb. wurde durch Kondensation von Guanidin mit Natriumformylpropionsäureester erhalten. Dabei gelang es, Zwischenprodd. zu fassen und den Mechanismus dieser Pyrimidinkondensationen aufzuklären. Die Rk. verläuft in drei Phasen. Zunächst kondensiert sich das Guanidin mit der Formylgruppe des Natriumformylpropionsäureesters unter B. eines Akrylsäureesters (I.). Dieser Ester wird sodann zur freien S. (II.) verseift, und die freie S. kondensiert sich schließlich unter Wasserverlust

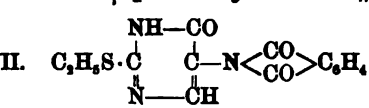
zum Pyrimidin (III.). Der Akrylsäureester konnte nicht isoliert werden, wohl aber die *α-Methyl-β-guanidinakrylsäure*. Diese S. existiert in 2 isomeren Modifikationen. Wahrscheinlich liegt durch die Äthylenbindung veranlafste cis-trans-Isomerie vor, so dafs den beiden SS. die Formeln IV. (cis) und V. (trans) zukommen. Die Isomerie entspricht den von W. Wislicenus bei den Acylderivaten des Formylpropionsäureesters (Liebigs Ann. **316**. 333; C. **1901**. II. 335) und analogen Verbb. beobachteten Isomeriefällen.

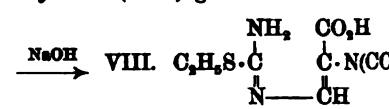
Das von E. Erlenmeyer jun. Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**. 3769; C. **1902**. II. 1413) beschriebene Na-Salz des Oxymethylenhippursäureesters kondensiert sich sehr glatt mit Pseudoäthylthioharnstoff zum *2-Äthylmerkapto-5-benzoylamino-6-oxypyrimidin* (VI.). Analog wie beim Oxymethylenhippursäureester wurde aus Ameisen-

V. 

VI. 

säureester und Phtalimidoessigsäureester mittels $NaOC_2H_5$ das *Na-Salz des Formylphtalimidoessigsäureäthylesters* erhalten, das sich mit Pseudoäthylthioharnstoff zum *2-Äthylmerkapto-5-phtalimido-6-oxypyrimidin* (VII.) vereinigt. In Alkali lösen sich beide Pyrimide unter B. der Alkalisalze der betreffenden Akrylsäure. Beim Ansäuern der alkal. Lsg. des Benzoylaminopyrimidins wird das Pyrimidin unverändert zurückerhalten, während das Phtalimidopyrimidin unter gleichen Bedingungen *α-Phtalimido-β-pseudoäthylthioharnstoffakrylsäure* (VIII.) gibt:

VII. 



Experimenteller Teil. *2-Amino-5-methyl-6-oxypyrimidin*, $C_5H_7ON_3$ (III.). B. 72 g Guanidincarbonat, in möglichst wenig k. W. gelöst, werden mit einer Lsg. von 54 g $Ba(OH)_2$ in 400 ccm versetzt, vom $BaCO_3$ abfiltriert und 283 g Natriumformylpropionsäureester zugefügt. Nach ca. 8-stündigem Stehen (längeres Stehen erhöht die Ausbeute nicht) wird ca. $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, mit verd. H_2SO_4 neutralisiert von dem entstehenden braunen Nd. (siehe trans-Säure) abfiltriert, das Filtrat durch $HgCl_2$ gefällt, aus dem Nd. Hg durch H_2S entfernt und die erhaltene, wss. Lsg. konzentriert. Kurze gedrungene oder lange nadelförmige Prismen (aus W.), F. 320—321° unter starkem Aufbrausen. Enthält kein Kristallw. 100 Tle. W. lösen bei 25° 0,43 Tle. Wird bei 5-stündigem Erhitzen mit 25%ig. H_2SO_4 im Rohr nicht zu Thymin hydrolysiert. Löst sich leicht in NaOH (2%iger, sowie 9%iger) und wird aus dieser Lsg. sowohl durch CO_2, wie durch verd. H_2SO_4 unverändert ausgefällt. Hydrochlorid, $C_5H_7ON_3 \cdot HCl$, gedrungene Prismen. Pikrat, $C_5H_7ON_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe, mkr. Kristalle, unl. in sd. A. und sd. W. Saures Sulfat, $C_5H_7ON_3 \cdot H_2SO_4$, flache Prismen oder Platten. Pt-Salze: Aus einer kalten, verd., salzsauren Lsg. der Base wird durch H_2PtCl_6 das Salz $(C_5H_7ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 4H_2O$ ausgefällt. Beim langsamen Erkalten einer heifsen, salzsauren, mit H_2PtCl_6 versetzten Lsg. der Base wird in dicken Tafeln das Salz $(C_5H_7ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$ (F. 254—255°) erhalten. — *Trans-α-Methyl-β-guanidinakrylsäure*, $C_5H_9O_2N_3$ (V.), entsteht als amorpher, brauner Nd. beim Neutralisieren der aus Guanidin und Natriumformylpropionsäureester erhaltenen alkal. Lsg. (siehe oben). Schlecht entwickelte Prismen (aus W.), F. 329—332° unter heftigem Aufbrausen. Besitzt sowohl saure, wie basische Eigenschaften. Unterscheidet sich von der cis-Modifikation hauptsächlich durch seine Schwerlöslichkeit in W., 100 Tle. W. lösen bei 25° 0,08 Tle. Wird durch 6-stündiges Kochen mit W. weder in die

cis-Modifikation, noch in das Pyrimidin umgewandelt. Geht bei Einw. von k., 9%iger NaOH in das Pyrimidin über. Bei Einw. von 2%iger NaOH bleibt die trans-S. unverändert (Unterschied von der cis-Modifikation). — *Cis-α-Methyl-β-guanidinakrylsäure*, $C_5H_9O_2N_3$ (IV.). Bei einer zweiten Kondensation wurde der mit Natriumformylpropionsäureester versetzte Guanidinlsg. 1 Mol. NaOH zugesetzt, ca. 10 Stdn. lang auf 40—50° u. 3 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Aus der so erhaltenen Lsg. schied sich beim Neutralisieren mit H_2SO_4 oder Essigsäure trans-S. aus, und beim Eindampfen des mit $HgCl_2$ und H_2S behandelten Filtrats wurde ein Gemisch aus Pyrimidin und cis-S. erhalten, aus dem die cis-S. durch Extraktion mit h. W. isoliert wurde. 100 Tle. W. lösen bei 25° 0,84 Tle. Schmilzt bei 319—320° zu einer klaren Fl., unter geringer Zers. Das eine andere Modifikation der S. und kein wasserhaltiges Pyrimidin vorliegt, geht daraus hervor, daſs bei 2-stündigem Erhitzen zunächst auf 115—120°, dann auf 140° keine Gewichtsabnahme stattfindet. Wird sowohl durch 9%ige, wie durch 2%ige NaOH in das Pyrimidin verwandelt.

Die Kondensation von Ameisensäureester und Phtalimidoessigsäureester (Phtalylglycinester) durch Einw. der berechneten Menge Na und Ameisensäureester auf eine Lsg. des Glycinesters in Bzl. oder Ä. verläuft nicht glatt. Nach mehrstündigem Stehen bleibt noch viel Phtalylglycinester unverändert zurück. Das *Na-Salz des Formylphtalylimidoäthylacetats* ist in wss. Lsg. sehr unbeständig, bei gewöhnlicher Temperatur wird allmählich Phtalylglycinester zurückgebildet. Wird die wss. Lsg. sofort mit HCl angesäuert, so scheidet sich als halbfester Nd. ein Gemisch des in k. A. leicht löslichen Phtalimidoäthylacetats mit wenig 4-Oxyisocarbostyril-3-carbonsäureester (F. 193—194°, wl. in A., vgl. Gabriel und Colman, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 983; C. **1900**. I. 1018) aus. — *2-Äthylmerkapto-5-phtalimido-6-oxypyrimidin*, $C_{14}H_{11}O_3N_3S$ (VII.). B. 6,2 g der rohen Na-Salze des Formylphtalylimidoäthylacetats werden in 160 ccm W. gelöst, vom unveränderten Phtalylglycinester abfiltriert, das Filtrat mit einer wss. Lsg. aus 36 g Pseudoäthylthioharnstoffhydrobromid u. 11 g KOH versetzt und nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen der Lsg. scheidet sich noch Phtalylglycinester aus, von dem abfiltriert wird. Aus dem Filtrate wird das Pyrimidin durch H_2SO_4 ausgefällt und durch Kochen mit W. und Tierkohle gereinigt. Rhombische Platten (aus A.), F. 230—231°. — *α-Phtalimido-β-pseudoäthylthioharnstoffakrylsäure*, $C_{14}H_{12}O_4N_3S$ (VIII.), entsteht beim Ansäuern der alkal. Lsg. des Pyrimidins, sowie beim Stehen der sauren Filtrate, die bei der Pyrimidinkondensation nach dem Ausfällen des Pyrimidins zurückbleiben. Kleine Prismen (aus A.), F. 130 bis 131°. Die geschmolzene S. erstarrt bei weiterem Erhitzen und geht unter Abgabe von W. in das bei 231° schmelzende Pyrimidin über. — *2-Äthylmerkapto-5-benzoylaminopyrimidin*, $C_{13}H_{13}O_2N_3S$ (VI.). B. 35 g des bei Einw. von $NaOC_2H_5$ u. Ameisensäureester auf Hippursäureester entstehenden Na-Salzes werden in k. W. gelöst und 48 Stunden lang mit einer wss. Lsg. von 13 g Pseudoäthylthioharnstoffhydrobromid und 4 g KOH bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nadeln (aus A.), F. 238—239°. (Amer. Chem. J. **32**. 130—45. August. [24/2.] New-Haven. Conn. Sheffield. Lab. of Yale Univ.) Alexander.

Zd. H. Skraup, *Über die Hydrolyse des Kaseïns durch Salzsäure*. (Kurzes Ref. nach Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**. 1596; s. C. **1904**. I. 1449.) Im wesentlichen durch Fällungsrkk. ist es dem Vf. gelungen, eine Reihe neuer Prodd. bei der Hydrolyse des Kaseïns durch HCl zu fassen. Die neuen Substanzen gehören folgenden beiden Gruppen der aliphatischen Reihe an. a) Diaminodicarbonsäuren. 1. *Diaminoglutarsäure*, $C_5H_{12}N_2O_4$, u. 2. *Diaminoadipinsäure*, $C_6H_{14}O_4N_2$; letztere ist nicht ganz rein erhalten. — b) Aminooxypolycarbonsäuren.

3. *Aminooxybernsteinsäure*, $C_4H_7O_5N$, 4. *Dioxydiaminokorksäure*, $C_8H_{16}N_2O_6$; die Beziehungen der letzteren zur normalen Korksäure sind jedoch nicht nachgewiesen. 5. *Kaseansäure*, $C_9H_{16}N_2O_6$, unbekannter Struktur, vermutlich 3-basisch u. von nicht normaler C-Kette. 6. und 7. *Kaseïnsäure*, $C_{12}H_{16}N_2O_5$; gleichfalls 3-basisch, tritt als d- und r-Verb. auf. Kaseansäure und Diaminoglutarsäure werden in ca. 1% Ausbeute erhalten, in noch höherer die Kaseïnsäure. Die Trennung geschieht wie folgt. Zunächst wird das Kaseïn nach E. FISCHER hydrolysiert und verestert. Die HCl-Ester der Monoaminosäuren werden dann durch Extraktion mit wenig A. enthaltendem Ä. ausgezogen, in dem sie gleich den freien Estern l. sind. Der Rückstand wird fraktioniert mit Phosphorwolframsäure gefällt, solange noch ein Nd. entsteht. Aus der letzten Mutterlauge wird die Phosphorwolframsäure durch $Ba(OH)_2$, Leucin und Tyrosin durch Kristallisation entfernt, dann die Glutaminsäure als Chlorhydrat abgeschieden. Das resultierende Filtrat wird mit Kupfercarbonat gekocht; in der dunkelblauen Lsg. sind Doppelsalze von $CuCl_2$ + Cu-Verbb. der Aminosäuren. Durch Zusatz der gleichen Menge A. fällt kaseansaures Cu neben geringen Mengen anderer Cu-Salze. Letztere bleiben beim Übergießen mit W. ungelöst, u. durch wiederholte Fällung wird das kaseansaure Cu in grünen Flocken oder dunkelblaugrünen, harten Massen gewonnen. Das Filtrat vom kaseansauren Cu wird zum Sirup verdampft u. mit A. daraus pulvriges, laubgrünes kaseïnsaures Cu gefällt, dessen l. Reste schließlich durch Ä. niedergeschlagen werden. — Die Trennung der Phosphorwolframate geschah folgendermaßen. Zunächst wird in der Siedehitze ausgefällt, bis eine Probe des neuentstehenden Nd. sich in h. W. löst. Nun wird ganz eingedampft u. in konz. Lsg. völlig ausgefällt. Im Gegensatz zu der ersten amorphen Fällung ist die zweite l. in h. W. u. kristallisiert. Durch Fraktionierung werden 7 Fraktionen gewonnen, die, in üblicher Weise zersetzt, basische Sirupe lieferten, die zum Teil kristallisierten. Die mittleren Fraktionen ergaben ein Gemisch von Diaminoglutarsäure und Diaminoadipinsäure. Durch systematisches Umkristallisieren wurde rein erhalten die *Diaminoglutarsäure*, $C_5H_{12}O_4N_2$. F. 275°. Beim Abdampfen mit HCl entsteht das Chlorhydrat in strahligen Büscheln, Chloraurat und Chloroplatinat bilden lange, verzweigte, gebogene Nadeln. — Die höher schm. Fraktion gibt annähernd Werte für *Diaminoadipinsäure*, $C_6H_{14}O_4N_2$. F. 278°. — Aus der letzten Mutterlauge der Phosphorwolframsäurefällung erhält man nach Entfernen derselben durch $Ba(OH)_2$ und des Leucins, Tyrosins und der Glutaminsäure in bekannter Weise durch A. eine Substanz, die nach wiederholtem Umkristallisieren unscharf zwischen 305 und 320° schmilzt; sie hat die Zus. $C_4H_7NO_5$ ist *Aminooxybernsteinsäure;* ihr Cu-Salz hat die Zus. $C_4H_5NO_5Cu + 3^1/_2H_2O$, letzteres entweicht bei 110°. — Aus dem, wie vorher beschrieben, dargestellten, blaugrünen Kupfersalz wird durch Behandlung mit H_2S und Entfernung von HCl mit Ag_2O die freie *Kaseansäure* erhalten. Durch wiederholtes Umkristallisieren gewinnt man abgestumpfte Tetraeder oder Keile der Zus. $C_9H_{16}N_2O_7$. F. 190—191°. Das Cu-Salz kristallisiert schwer, ist aber, einmal gebildet, in W. wl., es hat die Zus. $C_9H_{13}N_2O_7Cu_2 + 3H_2O$. Das Chlorhydrat bildet quadratförmige Tafeln oder rechteckige Platten; Chloroplatinat, große Büschel unregelmäßiger Prismen, ll. in W.; Chloroaurat, ll., strahlig angeordnete Prismen. — Die analoge Zers. des laubgrünen Kupfersalzes gab nach entsprechender Fraktionierung, bezüglich deren aufs Original verwiesen werden muß, die beiden Formen der *Kaseïnsäure*. Die aktive S. hat die Zus. $C_{12}H_{24}N_2O_5$. F. 228°. $[\alpha]_D = +0{,}13°$ (0,7874 g in 16,5683 g H_2O im Dezimeterrohr). Das Cu-Salz hat die Zus. $C_{12}H_{22}N_2O_5Cu$. Das Chlorhydrat bildet verwachsene Tafeln, das Platinat eine gelbe, strahlige Masse, das Aurat blumenkohlartige Aggregate. — Die inaktive S. $C_{12}H_{24}N_2O_5$ ist der aktiven sehr ähnlich, kristallisiert aber in schlechter ausgebildeten Formen. F. 243—244°. Cu-Salz, $C_{12}H_{22}N_2O_5Cu$. — Daneben findet sich, durch besondere Fraktionierung isolierbar,

die *Diaminodioxykorksäure*, $C_9H_{16}N_2O_6$. Sie färbt sich von 215° an, sintert stark bei 245° und schmilzt unter Gasentw. bei 248—249°. Das Cu-Salz enthält Kristallw., das bei 115° entweicht; die Zus. ist $C_9H_{14}O_6N_2Cu$. Das Chlorhydrat bildet eine farnkrautähnliche Masse; Aurat und Platinat kristallisieren schwer. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 274—96. 23/7. [12/7.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

Physiologische Chemie.

W. R. Mack, *Über das Vorkommen von Pepton in Pflanzensamen.* Die bisherigen Angaben über das V. von Pepton in reifenden Pflanzensamen sind angesichts der Unvollkommenheit der angewandten Methoden ganz unsicher. Vf. hat aus 50 kg staubfein gemahlenen Samen durch Extraktion mit verd. NH_3, Konzentration, Auskoagulieren des gel. Eiweißes und Entfernung der Phosphate nach M. SIEGFRIEDs Eisenmethode ca. 100 g eines typischen, jedoch noch stark aschehaltigen Peptons erhalten. Die Reinigung geschah durch Ausfällung der wss. Lsg. mit Bleiacetat, Konzentration des Filtrats im Vakuum, Lsg. des Rückstandes in verd. A. u. Ausfällung des Bleisalzes mit abs. A. Nach Entfernung des Pb in verd. essigsaurer Lsg. durch H_2S, Konzentration des Filtrats vom PbS und Ausfällung mit abs. A. resultiert ein gelblichweißes, aschefreies Pulver. Die Analyse des Peptons wie seines Ba-Salzes führt zur Formel $C_{33}H_{56}N_8O_{16}$. Die Biuret- u. MOLISCHsche Probe sind positiv, die MILLONsche ist schwach. H_4FeCN_6 und HPO_3 keine Fällung, Bleiessig und Gerbsäure liefern starke Ndd., Pikrinsäure nur eine Trübung, Phosphorwolframsäure und Sublimat geben in konz. Lsgg. eine Fällung. — Durch Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 entstehen Arginin, Lysin u. Glutaminsäure. Bemerkenswerterweise wird das Pflanzenpepton von Tierkohle total absorbiert. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 259—73. 23/7. [3/7.] Leipzig. Chem. Abteil. des physiolog. Inst.) NEUBERG.

M. Segale, *Untersuchungen über das Vorhandensein von Arsen in den normalen Geweben mittels der biologischen Methode.* Die Angaben von BERTRAND und GAUTIER über den normalen Gehalt des Organismus an Arsen sind bekanntlich wiederholt in Zweifel gezogen. Vf. hat einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Beobachtungen der französischen Autoren erbracht. Nach GOSIOs Entdeckung entwickeln die sogen. Arsenpilze, z. B. Penicillium brevicaule, auf arsenhaltigen Nährböden einen knoblauchartigen Geruch. Bringt man Kulturen dieses Mikroorganismus auf frische Organe, so erhält man keine Arsenrk., wohl aber auf autolysierte, d. h. erst nach Lsg. des Arsens aus organischer Verkettung. Arsen findet sich in der Schilddrüse, Milz, Leber, Niere, Thymus, Hoden, Prostata, Speicheldrüse, im Bulbus des Auges, Muskeln, Nebenniere, Placenta, Menstrualblut; es fehlt in den Horngebilden (Federn, Haaren, Klauen). Durch Kontrollverss. konnte die Ggw. von Tellur ausgeschlossen werden, dagegen gelang der Nachweis des As in den flüchtigen Verbb. im MARSHschen App. nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 175—80. 23/7. [3/5.] Genua. Hygien. Inst. d. Univ.) NEUBERG.

A. Kossel u. **H. D. Dakin**, *Weitere Untersuchungen über fermentative Harnstoffbildung.* I. Über die Arginase. Das von den Vff. früher in der Leber entdeckte Ferment (Ztschr. f. physiol. Ch. **41**. 321; C. **1904**. I. 1366) findet sich in kleineren Mengen in der Niere, Thymus, Lymphdrüsen und Darmschleimhaut; höchstens Spuren sind in den Muskeln und im Blut zugegen, während es in den Nebennieren, in Milz und Pankreassaft fehlt. — II. Über ein durch Fermentwirkung gebildetes Proton. Bei der Verdauung des Protamins *Clupein* mit dem Extrakt der Dünndarmschleimhaut während $1^1/_2$ Jahr entsteht neben Arginin,

Ornithin, Harnstoff, Aminovaleriansäure und anderen Prodd. der Hydrolyse ein den Peptonen entsprechendes Proton. Dieses, das *β-Clupeon*, ist von den anderen Prodd. der Hydrolyse durch seine Fällbarkeit mittels Ag_2SO_4 + $Ba(OH)_2$ trennbar, und kann von dem bekanntlich so gleichfalls niedergeschlagenen Arginin durch Pikrinsäure getrennt werden. Das aus dem Pikrat freigemachte β-Clupeon ist von dem durch Säurespaltung aus Clupeïn erhaltenem α-Clupeon verschieden, indem es nur 69,7% des Gesamt-N als Arginin, letzteres hingegen 80% enthält. Die Hydrolyse des β-Clupeons mit verd. H_2SO_4 ergab das bemerkenswerte Resultat, daſs nach Abtrennung des Arginins als Ag-Verb. im Filtrat durch Phosphorwolframsäure Ornithin, identifiziert als Phenylhydantoin, gefällt wird. Clupeïn selbst liefert bei der Säurehydrolyse keine Spur Ornithin; letzteres entsteht also nur, wenn das Clupeïn durch das Darmferment eine Veränderung erlitten hat. Bei letzterer wird die Harnstoff bildende Gruppe des Arginins abgespalten, ob als Carbamid selbst oder sekundär verändert, ist noch ungewiſs. Diese Beobachtungen regen zu neuen Unterss. über die B. von Harnstoff im Tierkörper an. Bemerkenswert ist, daſs die *Arginase* sich an dem geschilderten Vorgang nicht beteiligt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 181—88. 23/7. Heidelberg. Physiolog. Inst.) NEUBERG.

Alfred Schittenhelm, *Über die Harnsäurebildung in Gewebsauszügen.* Im Extrakt der Milz, der Leber und der Lunge findet sich eine Substanz, die Adenin und Guanin, aber auch gebundene Aminopurine, wie sie in dem α-nukleïnsauren Na vorliegen, zu Harnsäure oxydiert. Die Substanz hat Fermentcharakter, sie wird durch Ammoniumsulfat gefällt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 251—58. 23/7. [27/6.] Göttingen. Lab. der medizin. Klinik.) NEUBERG.

E. Salkowski, *Zur Kenntnis des Harns und des Stoffwechsels der Herbivoren. Vorkommen von Allantoin. — Indikanbestimmung.* Der Befund einer auffallend hohen Oxalsäuremenge in einem mehrere Jahre alten Rinderharn war die Veranlassung zu einer genauen analytischen Unters. des Kuhharns. Dabei ergab sich, daſs beim Eindampfen desselben direkt hippursaures Calcium und Allantoin auskristallisieren. Letzteres wird bei längerem Stehen des Harns, vielleicht auf fermentativem Wege, unter B. von Oxalsäure zersetzt. — Die analytischen Bestst., bezüglich deren zahlreiche Details auf das Original verwiesen werden muſs, ergaben, daſs sich der Rinderharn in seiner Zus. nicht unwesentlich vom Pferdeurin unterscheidet. Namentlich sei auf die ausführliche kritische Behandlung der Frage der Indoxylbest. verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 213—50. 23/7. [27/6.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.) NEUBERG.

Dreser, *Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung des Harns in einigen pharmakologischen Ergebnissen.* Die Nieren müssen dem Organismus im physiologischen Zustand vor allen anderen Drüsen zu ganz hervorragenden Leistungen osmotischer Arbeit dienen. Vf. hat bei Tieren Gefrierpunktsdepressionen des Harns zwischen 0,16 und 4,92° beobachtet. Beim Menschen steigt der Gefrierpunkt — bei Nachturinen — oft bis —2,3°. Bei Produktion von 200 ccm solchen Harns leisten die Nieren annähernd eine Arbeit von 37 kg, wie ausführlich abgeleitet wird. Diuretika (wie *Kaffein*, *Theobromin*, *Theocin*, *Theophyllin* und *Paraxanthin*) bewirken oft an gesunden Menschen u. Tieren keine groſse Steigerung der Harnmenge; Ersatz der ausgeschiedenen Fl. durch Wassertrinken führt zu normalen, vergleichbaren Ergebnissen. Doch genügt bei Wassersüchtigen nicht die Wasserabscheidung allein, da die verbleibenden Salze die 100—110-fache Wassermenge osmotisch binden. Vf. bestimmt durch den Gefrierpunkt die Gesamtsumme der osmotisch wirksamen Bestandteile und durch die Leitfähigkeit den Ionengehalt.

Die Salzausscheidung steigt beim gesunden Menschen nach jeder Mahlzeit und ist nach einigen Stunden vollendet. Nach Einnahme von 0,4 g Theocin steigt die Salzausscheidung sofort und erreicht ihr Maximum rascher als die Wasserausscheidung. Wassertrinken allein vermehrt die Salzausscheidung nicht so stark wie Theocin. Bei Wassersüchtigen mit reaktionsfähigem Nierengewebe erhöht besonders Theocin und Theobromin die Salzausscheidung stark. Es überrascht, daſs das „physiologischste" Salz, NaCl, falls es nicht genügend aus dem Körper entfernt wird, bei insuffizienten Nieren schwere Krankheiten, wie Wassersucht, hervorrufen kann. Starker Theeaufguſs steigert ebenfalls die Elektrolytausscheidung, wenn auch nicht so stark wie Theorin. — In der Diskussion zeigt ZANGGER-Zürich Kurven, die den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit, Gefrierpunktsdepression und des Brechungskoeffizienten bei normaler und pathologischer Kuhmilch darstellen. (Abbildung s. Z. f. Elektrochemie.) (Z. f. Elektrochemie **10**. 656—61. 26/8. [14/5.*] Elberfeld.) W. A. ROTH-Berlin.

E. Salkowski, *Über das Verhalten der Asparaginsäure im Organismus.* Bei dem erhöhten Interesse, das zur Zeit physiologischem Verhalten der Monoaminosäuren entgegengebracht wird, berichtet Vf. über ältere Verss. mit der Asparaginsäure. Aus älteren unter Vfs. Leitung angestellten Verss. von KNIERIM geht nicht hervor, ob die Asparaginsäure in Harnstoff oder Uraminobernsteinsäure übergeht. Nach Vfs. Modifikation der BUNSENschen Methode gelingt es, durch genaue Ermittlung von $NH_3 : CO_2$, ein Äquivalentverhältnis, das beim Harnstoff 1 : 1, bei der Uraminosäure = $^1/_2 : 1$ ist, festzustellen, daſs die Asparaginsäure, so weit sie resorbiert ist, in der Tat zu Harnstoff wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 207—12. 23/7. [27/6.] Berlin. Chem. Lab. des Patholog. Inst.) NEUBERG.

Analytische Chemie.

R. Nasini und **F. Anderlini**, *Spektroskopische Beobachtungen bei sehr hohen Temperaturen.* (cf. S. 60.) Es muſs als sicher angenommen werden, daſs Gase, auf genügend hohe Temperatur gebracht, diskontinuierliche Emissionsspektra geben können, während in Flammen stets chemische Rkk. zur Sichtbarkeit nötig sind. Letztere sind nach PRINGSHEIM auch bei bloſser Temperatursteigerung erforderlich, während KEYSER, PASCHEN u. andere bloſse „*Temperaturstrahlung*" annehmen. — Die Vff. erhitzen J und N_2 in einem elektrisch erhitzten C-Rohr und beobachten das Spektrum mittels eines kleinen Spektroskops mit gerader Durchsicht. Beim N_2 ist jeder O_2 durch Mg ausgeschlossen. Beim J sieht man oberhalb 1000° ganz deutliche Banden eines Spektrums, das dem Absorptionsspektrum des Dampfes zu entsprechen scheint, manchmal auch ein leuchtendes Spektrum, das aber keine Messungen erlaubt. Beim N_2, wo die Verhältnisse günstiger liegen, sehen die Vff. in einem kontinuierlichen Spektrum leuchtende Linien und Banden, manche so scharf und glänzend, daſs (wenigstens im langwelligen Teil des Spektrums) eine genaue Messung möglich war. Nach Abzug einiger Fe-, C-, Mg- und Na-Linien bleiben drei sichere N_2-Linien (632,5, 630,5, 629) u. zwei unbekannte (668,5 u. 591). Das Spektrum ist erst bei ca. 3000° sichtbar. Der Analogieschluſs, der durch einige gelegentliche Beobachtungen gestützt wird, ist erlaubt, daſs auch das J bei genügend hoher Temperatur ein leuchtendes Emissionsspektrum besitzt. Einen anderen als thermischen Einfluſs des elektrischen Stromes halten die Vff. für ausgeschlossen. Eine geringfügige Rk. des Mg und Na ist möglich, aber neben der Temperatur sicher von sekundärem Einfluſs. Dafür spricht der Umstand, daſs das Spektrum erst bei so hoher Temperatur sichtbar wird. (Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] **13**. II. 59—66. 17/7. Padua-Rom.) W. A. ROTH-Berlin.

Jar. Milbauer und **Vl. Stanĕk**, *Über die quantitative Trennung der Pyridinbasen von Ammoniak und von aliphatischen Aminen.* (Zeitschr. f. Zuck.-Ind. Böhm. **28**. 584—86. — C. **1904**. I. 1538.) MACH.

S. Salaskin und **Z. Pupkin**, *Zur Blutalkaleszensbestimmung.* Für den gedachten Zweck bedienen sich die Vff. des Verf. von E. SALKOWSKI (Centr.-Bl. f. med. Wiss. **1898**. 913), titrimetrische Best. des aus Ammoniumsalzen durch Blut ausgetriebenen NH_3, nur lassen sie die Einw. auf Ammoniumsulfat im App. von NENCKI und ZALESKI im Vakuum vor sich gehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 195—99. 23/7. [18/6.] Petersburg. Physiolog.-chem. Lab. der medizin. Hochschule für Frauen.) NEUBERG.

J. Marcusson, *Bestimmung des Wasser- und Säuregehaltes von Schmierfetten (konsistenten Fetten).* Vf. empfiehlt folgendes Verf.: 1. Best. des Wassergehaltes. 100 g Fett werden in einem weithalsigen, oben mit Asbest umwickelten Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt mit 100 ccm Toluol unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen durch ein Sicherheitsölbad erhitzt. Die Dest. beginnt meist schon erheblich unter 100°, bei Ggw. von 5% W. im Fett z. B. bereits bei etwa 85°. Das durch einen kurzen Kühler verdichtete Destillat wird in einem nach unten sich verengenden 100 ccm-Meſscylinder (vergl. HOLDE, „Die Unters. der Schmiermittel“ **1897**. 116) aufgefangen und destilliert, bis die Tropfen völlig klar übergehen. Man spült mit etwas Toluol nach und liest den Wassergehalt an der unteren Teilung des Meſscylinders nach völliger Klärung des Destillats direkt in % ab. Die Schmierfette zeigen häufig an verschiedenen Stellen wechselnden Wassergehalt.

2. Bestimmung der freien Säure. Etwa 10 g Fett werden mit 50 ccm einer Mischung von Bzn. mit 10 Vol. 96%ig. A. einige Zeit am Rückfluſskühler erhitzt u. nach Zusatz von 30 ccm neutralisiertem 50%ig. A. unter häufigem Durchschütteln und mehrfachem Erwärmen mit NaOH bei Ggw. von Phenolphtaleïn titriert, bis die untere alkoh. Schicht eben dauernd rosa gefärbt wird. Die beiden Schichten trennen sich in der Wärme sehr leicht. Bei künstlich beschwerten Fetten wird die A.-Bzn.-Lsg. vor dem Zusatz des 50%ig. A. h. filtriert. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **22**. 48—49. Abteilung für Ölprüfung.) ROTH-Breslau.

J. Marcusson, *Untersuchung von Wollfettoleïnen.* II. Mitteilung. (Vgl. Vf., Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**. 48; C. **1903**. II. 151.) 1. Die unverseifbaren Anteile der Wollfettoleïne. Dieselben bestehen aus KW-stoffen oder anderen Abkömmlingen der höheren Alkohole, denen starke Farbenrkk. eigentümlich sind. Bei einer Wiederholung der Verss. von HEINZ (POGG. Ann. **1850**. 525) — Dest. von Cholesterin und kochenden übergegangenen Öles mit Essigsäureanhydrid — glich das Ungel. äuſserlich den aus Wollfettoleïnen gewonnenen, in Acetanhydrid in der Kälte unl., in der Hitze l. Anteilen. In diesen „anhydridunl. Anteil“ des Wollfettoleïns genannten Bestandteilen liegen anscheinend *cholesterinartige Verbb.*, $\alpha_D = +18{,}9°$, Jodzahl 72,2, vor, deren Abscheidung bisher Vf. noch nicht gelungen ist. Bei der Elementaranalyse ergab der anhydridunl. Anteil eines deutschen Wollfettoleïns C 83,5, H 12,2 und O 4,3% (Cl und S in Spuren), also eine von Mineralölen sehr verschiedene Zus.

2. Nachweis von Mineralöl und Harzöl in Wollfettoleïnen. Gröſsere Mengen *Mineralöl* lassen sich in einem Wollfettoleïn durch Erniedrigung der Jodzahl und des Drehungsvermögens der mit Acetanhydrid ausgekochten, unverseifbaren Bestandteile erkennen. Liegt die Jodzahl erheblich unter 60, das Drehungsvermögen wesentlich unter +18°, so liegt Verdacht auf Mineralöl vor. Die Bestst. sind stets mit frischem Material auszuführen. *Harzöl* ist in Mischung mit anhydrid-

unl. Wollfettoleïnanteilen zu erkennen a) an seinem charakteristischen Geruch, b) an der Erhöhung der D. (Harzöle 0,97—0,98, Oleïnanteile 0,905—0,912), c) an der Erhöhung der Löslichkeit in A. (Die fraglichen Oleïnanteile unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit in A. in der Kälte nicht wesentlich von Mineralölen, sind aber in der Wärme in A., Aceton und Acetanhydrid weit löslicher, als gleich zähe Mineralöle) und d) durch Best. des Brechungsexponenten der im gleichen Raumteil k. 96%ig. A. l. Teile. Der Exponent von anhydridunl. Oleïnanteilen liegt innerhalb der für Mineralschmieröle angegebenen Grenzen (1,5—1,53) sowohl im alkohollösl., wie unl. Teil. Bei Ggw. gröfserer Mengen Harzöl wird der Brechungsexponent des alkohollöslichen Teiles über 1,53 hinausgehen. Bei vorstehenden Unterss. sind nur deutsche und französische Wollfettoleïne, aber keine englischen (vergl. über diese Gill und Mason, S. 567) berücksichtigt worden. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **22**. 96—110. Abteilung für Ölprüfung.) Roth-Breslau.

V. Recchi, *Über die Analyse der Zündmischung.* Die Methode des Vfs. gründet sich darauf, dafs wss. H_2S *Knallquecksilber* nach dem Schema:

$$C_2O_2N_2Hg + 2H_2S = NH_4SCN + HgS + CO_2$$

zu zersetzen vermag, und dafs die Sulfide von Hg und Sb sich in Na_2S, bezw. K_2S lösen, besonders bei Ggw. von NaOH oder KOH. Zu diesem Zweck wird das in W. gel. gewogene Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt, nach Zusatz einiger Tropfen von verd. H_2SO_4 mit einem H_2S-Gasstrom behandelt, filtriert, mit H_2S-haltigem W. gewaschen und im Filtrat das Chlorat, bezw. Chlorid, Nitrat und event. auch Verunreinigungen, wie Fe, Mn etc. bestimmt. Zum Nd. fügt man einige ccm einer konz. Lg. von Na_2S und NaOH, bereitet aus NaOH, D. 1,25, zu $^1/_3$ mit H_2S gesättigt, und gibt ihn mit möglichst wenig W. in eine Schale. HgS und SbS lösen sich besonders beim Umrühren. Man filtriert nach Zusatz von W., auf dem Filter verbleiben Unreinheiten (Cu, Pb etc.), ferner auch vorhandenes Glaspulver, während die im Filtrat gel. Sulfide durch HCl gefällt u. wie üblich getrennt werden. Einfacher gestaltet sich folgendes Verf.: Durch die alkal. bis fast zum Sieden erhitzte Fl. leitet man H_2S durch, filtriert, wäscht mit H_2S-haltigem W., trocknet bei 100° u. wägt das HgS. Aus dem Filtrat fällt man durch HCl das Sb als SbS. (L'Industria chimica **6**. 237—39. 16/8. Spezia. Chem. Lab. d. k. Marine.) Roth-Breslau.

Technische Chemie.

Chr. Dralle, *Glasindustrie.* Bericht über Fortschritte im 1. Vierteljahr 1904. (Chem. Ztschr. **3**. 609—13. 1/8.) Woy.

K. Pietrusky, *Die Schlackenzementindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika.* Vf. berichtet über Zus. der als Rohmaterialien dienenden Schlacken, die zur Herst. von Schlackenzementen üblichen Verff., Zus. und Anwendung der erzeugten Zemente. (Chem. Ztschr. **3**. 473—75. 15/5. 510—12. 1/6.) Woy.

M. Gary, *Sandfestigkeit der Zemente.* Vf. suchte festzustellen, in wie weit man durch die Verwendung höherer Sandmischungen Unterscheidungsmerkmale für die Verwendbarkeit von Zementen auffinden kann, und welchen Einfluſs darauf die Verschiedenheit des Sandes haben kann. Es wurde nur ein geringer Einfluſs beobachtet, doch sollen die Verss. mit anderen Zementen und anderen Sanden noch fortgesetzt werden. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **22**. 81—95. Abteilung für Baumaterialprüfung.) Roth-Breslau.

M. Gary, *Über Versuche mit Gipsmörteln.* Vf. berichtet über die Verss. betreffend den Einfluſs der Mahlfeinheit auf die Erhärtung und die Druckfestigkeit verschiedener Estrichgipse des Handels, sowie über eine Studienreise zur Besichtigung alter Bauwerke, die in Gipsmörtel errichtet wurden, und Unters. dieser Mörtel. Estrichgips ist anscheinend da, wo Feuchtigkeit zudringen kann, nicht am Platze und nicht genügend dauerhaft, gibt aber im trocknen Mauerwerk gegenüber Kalkmörtel einen vorzüglichen Mörtel ab. Bezüglich der Unters. selbst und der Verss. zur Nachahmung der alten Mörtel sei auf das Original verwiesen. (Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **22**. 50—75. Abteilung für Baumaterialprüfung.) ROTH-Breslau.

A. Herzfeld, *Schluſsbericht über die Lagerungsversuche mit Rohzucker.* (Forts. von Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1903**. 1201; C. **1904**. I. 406.) Die beim 1. Bericht noch nicht vollständigen Resultate werden ergänzt. Als weiteres Ergebnis der Verss. ist zu erwähnen, daſs von den 15 gelagerten Zuckern voraussichtlich nur 3 eine längere Aufbewahrung als 1 Jahr vertragen hätten, ohne eine Beanstandung gewärtigen zu müssen. Die Wägungen der gelagerten Zucker haben ferner gezeigt, daſs viele Zucker beim Lagern in Haufen wie in Säcken an Gewicht zunehmen. Wahrscheinlich ist eine Anziehung von W., doch läſst sich diese Ansicht nicht analytisch belegen, da weder genügend gute Durchschnittsproben zu erhalten waren, noch die Gewichtsveränderungen hinreichend groſs waren, um sie analytisch kontrollieren zu können. (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1904**. 945—55.) MACH.

O. Heller, *Seifenindustrie.* (Vgl. S. 483.) Bericht über die Lage der Seifenindustrie im Jahre 1904. (Chem. Ztschr. **3**. 588—90. 15/7.) WOY.

Carl Schwalbe, *Farbstoffe.* Bericht über das 1. Vierteljahr 1904. (Chem. Ztschr. **3**. 634—40. 15/8.) WOY.

Louis Edgar Andés, *Schellackersatzmittel. — Kunstschellacke.* Die Schellackersatzmittel und Kunstschellacke sind meist leicht schon äuſserlich von Schellack zu unterscheiden. Die besseren und halbwegs verwendbaren Präparate bestehen aus kleineren Mengen Schellack, dann aber aus Kolophonium, in A. l. Kopalen, auch wohl anderen in A. l., farblosen oder gefärbten Harzen, die weitaus gröſste Mehrzahl derselben besteht bloſs aus Kolophonium in Verb. mit Ölsäuren u. fetten Ölen, aus Kolophonium und Carbolsäure, entweder einfach zusammengeschmolzen oder in Alkaliwasserlsgg. gel. und mittels einer S. ausgefällt. Ein dem Schellack auch nur wenig nahe kommendes Prod. aus Kolophonium darzustellen, hält Vf. für ausgeschlossen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**. 192. Septbr.) ROTH-Breslau.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 154542 vom 30/7. 1902. [15/9. 1904].

Peter Spence & Sons lim., Manchester, *Verfahren zur Gewinnung von Titansesquichlorid in in Wasser leicht löslicher fester Form.* Bisher wurde angenommen, daſs die Abscheidung des durch elektrolytische Reduktion von *Titanchloridlösung* erhaltenen *Titansesquichlorids* in Kristallform aus der Lsg. durch Eindampfen und Abkühlen derselben nicht zu erreichen sei. Es hat sich nun ergeben, daſs sich beim Abkühlen der — am besten im Vakuum — abgedampften elektrolytisch

gewonnenen Lsg. das Sesquichlorid in reichlicher Menge in Kristallform abscheidet. Die Konzentration wird vorteilhaft so weit fortgesetzt, bis die Lsg. bei 65—70° eine D. von ca. 1,5 zeigt. Nach Abscheidung u. Entfernung der Kristalle kann eine weitere Konzentration erfolgen, worauf beim Abkühlen das Endprod. als fester Kuchen erhalten wird.

Kl. 12e. Nr. 154107 vom 23/6. 1901. [15/9. 1904].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem Kampfen.* Zur Darst. von chlorfreiem, festem *Kampfen* wird *Pinenchlorhydrat*, bezw. Pinenbromhydrat oder Pinenjodhydrat mit Basen der aliphatischen Reihe, insbesondere sekundären Basen, oder mit cyklischen Alkylenimiden erhitzt. Die Patentschrift enthält eine gröfsere Zahl von ausführlichen Beispielen unter Verwendung von Methylamin, Dimethylamin, Piperazin, Diamylamin u. Piperidin bei Temperaturen von 200—250°. Man gewinnt so festes chlorfreies Kampfen in guter Ausbeute (bis zu 80% der Theorie).

Kl. 12e. Nr. 154499 vom 13/12. 1902. [15/9. 1904].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M., *Verfahren zur Reindarstellung wasserunlöslicher Aldehyde der aromatischen Reihe.* BERTAGUINI (LIEBIGs Ann. **85**. 183; Chem.-pharm. Centralblatt **1853**. 57) hat beobachtet, dafs Benzaldehyd, welcher mit schwefliger S. behandelt wird, nach Zusatz von W. in Lsg. geht. Es wurde nun in diesem Verhalten ein treffliches Mittel gefunden, um aromatische Aldehyde von ihren Verunreinigungen zu trennen und so auf billigem Wege rein darzustellen. Diesbezügliche Verss. haben nämlich ergeben, dafs schweflige S. auf unreine Aldehyde eine selektive Wirkung ausübt in der Weise, dafs die vorhandenen Fremdkörper im W. ungel. bleiben, während die Aldehydschwefligsäureverb. vom W. aufgenommen wird. — Bisher bediente man sich zum Ausziehen der Aldehyde aus Reaktionsgemischen ganz allgemein der Alkalibisulfite. Vor dieser Methode hat das vorliegende Verf. den grofsen Vorzug der Billigkeit und Einfachheit. Die an sich schon wohlfeilere schweflige S. wird nämlich hierbei quantitativ wiedergewonnen und kann somit in einfacher Weise stets wieder verwendet werden. Ein weiterer Vorzug des Verf. besteht darin, dafs die nachteilige Einw. der zum Spalten der Bisulfitverb. angewendeten Mittel, seien sie nun alkal. oder saurer Natur, vermieden wird. Die Erfindung gestattet, durch einfaches Erhitzen oder durch Lufteinblasen in die wss. Lsg. daraus sowohl den reinen Aldehyd als auch die schweflige S. zu gewinnen. Die Lsgg. der Aldehyde in wss. schwefliger S. geben beim Zusatz von Chloralkali Kristalle, die aus der Alkalibisulfitverb. des betreffenden Aldehyds bestehen. — Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Reinigung von *Benzaldehyd* (aus Toluol), *o-Nitrobenzaldehyd* (aus o-Nitrobenzylalkohol) und *Anisaldehyd* (aus Anisöl).

Kl. 17b. Nr. 154408 vom 11/6. 1903. [16/9. 1904].

Richard Jackson Eskrigge, West-Kirby (England), und **C. Dirlam & Co.**, Solingen, *Verfahren zur Herstellung von Klareis.* Um bei der Herst. von *Klareis* durch Einführung von gereinigter und gekühlter Prefsluft von unten in die Eiskammer das Zufrieren der Prefsluftzuleitungsrohre, was durch die von der Prefsluft mitgeführte Feuchtigkeit verursacht wird, zu vermeiden, wird die Prefsluft vor ihrem Eintritt in die Gefrierzellen einer Trocknung unterzogen.

Kl. 18a. Nr. 153931 vom 24/1. 1903. [12/9. 1904].

Oskar Simmersbach, Crefeld, *Verfahren nebst Hochofen zur unmittelbaren und ununterbrochenen Metallgewinnung aus Erzen, insbesondere zur direkten Eisenerzeu-*

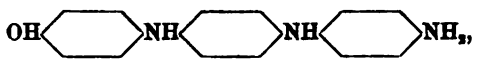
gung. Die zu verhüttenden Erze werden in einem Hochofen oder in einer stehenden Retorte, ohne Zusatz fester Kohle, unter Luftabschluſs von aufsen erhitzt und durch in den Ofen eingeführtes reines Kohlenoxydgas in der Weise reduziert, daſs die Erhitzung der Erze, die Einführung des Kohlenoxydgases und die Reduktion selbst im Ofen gleichzeitig nebeneinander erfolgt, indem das nicht vorgewärmte Kohlenoxydgas erst im Ofen selbst durch ständig von aufsen sich ersetzende Wärmezufuhr (z. B. mittels Gasbrenner) auf die erforderliche Temperatur, die mindestens 900° beträgt, erhitzt wird. Um hierbei das Eindringen des Kohlenoxyds in die Poren des Erzes zu fördern und infolgedessen eine möglichst vollkommene und beschleunigte Reduktion zu erzielen, werden die Ofengase, bezw. das Kohlenoxydgas zweckmäſsig mittels eines Exhaustors oder dergl. durch die Erzsäule hindurchgesaugt.

Kl. 22a. Nr. 153916 vom 10/3. 1903. [16/9. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines orangefarbigen Schwefelfarbstoffs.* Aus 1,2,4-Toluylendiamin und verschiedenen Derivaten derselben erhält man durch Erhitzen mit Schwefel, bezw. Schwefelalkalien Schwefelfarbstoff in den Nuancen gelb bis braun. Auch der aus 1,2,4-Toluylendiamin durch Umsetzung mit Kaliumcyanat erhältliche *Toluylendiharnstoff* (vergl. LIEBIGs Ann. **148**. 157) liefert mit Alkalipolysulfid erhitzt einen Farbstoff, der in trübgelbbraunen Nuancen färbt, die nicht sodaecht sind; dagegen wird nun durch Erhitzen jenes Toluylendiharnstoffs mit Schwefel ein Prod. erhalten, das Baumwolle im schwefelalkalischen Bade in rotstichig orangefarbenen Tönen färbt, die sich durch Lebhaftigkeit und Echtheit auszeichnen. Als Reaktionstemperatur bei der Umsetzung des Toluylendiharnstoffs mit Schwefel ist vorteilhaft das Intervall 200—230°; erhitzt man höher, so wird die Orangenuance leicht nach Braun verschoben.

Kl. 22a. Nr. 153994 vom 30/8. 1903. [17/9. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs.* Nach Patentschrift 153 130 (vgl. C. **1904**. II. 799) wird durch Oxydation einer Mischung von p,p¹-Diaminodiphenylamin mit Phenol im Molekularverhältnis 1 : 2 und nachherige Reduktion des entstandenen Indophenols das Diparaoxyphenyl-p,p¹-diaminodiphenylamin erhalten. Bei Anwendung von einem statt 2 Mol. Phenol führt die Oxydation ebenfalls zu einem einheitlichen Indophenol, das sich zu dem *p-Oxyphenyl-p,p¹-diaminodiphenylamin:*



reduzieren läſst, welches durch Zusatz von Bisulfitlsg. und Kochsalz aus der Reduktionslsg. in weiſsen Nadeln ausgeschieden wird. Aus W. läſst sich die neue Base (F. 185°) umkristallisieren, F. 185°, in Salzsäure und Ätzalkalien ist sie ll. Letztere Lsg. oxydiert sich rasch an der Luft unter Blaufärbung. Dieses p-Oxyphenyl-p,p¹-diaminodiphenylamin eignet sich nun vorzüglich zur Darst. eines blauen Schwefelfarbstoffs, der sowohl in Echtheit als Nuance wertvolle Eigenschaften aufweist.

Kl. 22a. Nr. 154108 vom 3/4. 1903. [17/9. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 146916 vom 16/10. 1902; vgl. früheres Zus.-Pat. 147729; C. **1904**. I. 235.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines gelben, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs.* Die Rk. bei dem Verf. des Haupt- und ersten Zusatzpatents verläuft nun glatter und gleichmäſsiger, wenn man der Schmelze solche hochsd., aromatischen Amine, wie *Benzidin, α-Naphtyl-*

amin und dergl., zusetzt, die allein mit Schwefel verschmolzen, keinen Farbstoff liefern. Der Zusatz dieser Amine scheint die Rk. in eigentümlicher Weise zu beeinflussen, was schon daraus hervorgeht, dafs ohne diesen Zusatz fast ausschliefslich schweflige S. entwickelt wird, während bei Ggw. dieser Amine überwiegend Schwefelwasserstoff und nur ein wenig schweflige S. entsteht.

Kl. 22e. Nr. 154448 vom 20/9. 1903. [17/9. 1904].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Chinolinfarbstoffen.* Es wurde gefunden, dafs die Halogenalkylate des Chinolins und seiner Derivate, welche im Pyridinring keine Methylgruppe tragen, wenn man sie in alkoh. Lsg. mit Alkali zusammenbringt, in gut charakterisierte Farbstoffe umgewandelt werden. Es entstehen so basische gelbe und rote Farbstoffe in Form ihrer Salze nebeneinander, welche für photographische Zwecke wertvoll sind u. durch geeignete Lösungsmittel getrennt werden. Die Patentschrift beschreibt die folgenden Farbstoffe: Rotes Jodid aus *Chinolinmethyljodid*, dunkelrote Prismen, in W. wl., rot; in A. wl., rot. — Gelbes Jodid aus *Chinolinmethyljodid*, rotgelbe Kriställchen, in W. wl., gelb; in A. swl., gelb. — Rotes Nitrat aus *Chinolinmethylchlorid*, dunkelrote Nadeln, in W. kalt schwer, heifs besser l., rot; in A. kalt schwer, heifs besser l., rot. — Gelbes Nitrat aus *Chinolinmethylchlorid*, goldgelbe, feine Nädelchen, in W. l., goldgelb; in A. kalt schwer, heifs besser l., gelb, grün fluoreszierend. — Rotes Jodid aus *Chinolinäthyljodid*, hellrote Nadeln mit gelbem Flächenschimmer, in W. wl. rot; in A. l. rot. — Gelbes Jodid aus *Chinolinäthyljodid*, orangegelbe Prismen, in W. l., orangegelb; in A. l., orangegelb. — Rotes Jodid aus *p-Toluchinolinmethyljodid*, feine rote Nädelchen, in W. wl., rot; in A. l., rot. — Gelbes Jodid aus *p-Toluchinolinmethyljodid*, feine bräunlichgelbe Kristalle, in W. wl., bräunlichgelb; in A. l., gelb, grün fluoreszierend. — Rotes Jodid aus *p-Chlorchinolinmethyljodid*, dunkelrote Kristalle, in W. swl., karmoisinrot; in A. l., karmoisinrot. — Gelbes Jodid aus *p-Chlorchinolinmethyljodid*, hellbraune, feine Kriställchen, in W. swl., bräunlichgelb; in A. swl., bräunlichgelb. — Rotes Jodid aus *o-Toluchinolinmethyljodid*, rote Kriställchen, in W. fast unl.; beim Erhitzen rötliche Färbung; in A. l., rot. — Gelbes Jodid aus *o-Toluchinolinmethyljodid*, bräunlichgelbe Prismen, in W. wl., gelb; in A. wl., gelb.

Kl. 22e. Nr. 154511 vom 8/6. 1902. [16/9. 1904].

(Zus.-Pat. zu Nr. 151866 vom 28/5. 1902; vgl. C. **1904**. I. 275.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von bromiertem Indigo.* Bei weiterem Ausbau des Verf. des Hauptpatents wurde gefunden, dafs auch eine verdünntere Schwefelsäure, welche kein Indigosulfat mehr zu bilden vermag, z. B. eine 55%ige Schwefelsäure, sich eignet, um Indigo glatt zu bromieren. Auch bei wesentlich dünnerer Schwefelsäure, z. B. 35%iger, findet noch eine Bromierung statt. Doch finden sich dann in dem Prod., falls z. B. die zehnfache Menge verd. S. angewendet wird, bereits namhafte Mengen *Bromisatin* vor; wendet man dagegen z. B. nur die fünffache Menge einer so verdünnten S. an, so wird das Resultat bereits günstiger, indem weit weniger Bromisatin entsteht. Hiernach geht auch bei Ggw. einer verd. Schwefelsäure die B. von bromiertem Indigo vor sich, es ist aber zweckmäfsig, mit der Verdünnung nicht wesentlich unter 40% S. herunterzugehen. Die so hergestellten bromierten Indigos gleichen in ihren färberischen Eigenschaften den durch trockene Bromierung erhaltenen; ob sie jedoch mit diesen oder mit dem auf synthetischem Wege, z. B. aus Indoxyl etc., erhältlichen (Dibromindigo) identisch sind, konnte bisher nicht ermittelt werden. Im übrigen sind die nach vorliegendem Verf. erhaltenen Prodd. identisch mit denen des Hauptpatents.

Kl. 22e. Nr. 154524 vom 4/6. 1902. [16/9. 1904].

Kalle & Co., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indigo.* Es wurde gefunden, daſs man die in der Patentschrift 143141 (vgl. C. **1903.** II. 272) gekennzeichnete *Phenylglycinsulfocarbonsäure* anstatt mit Ätzalkalien auch mit Natriumamid verschmelzen kann. Die Rk. verläuft nur insofern in einer ganz unerwarteten Weise, als die Abspaltung der Sulfogruppe bereits bei viel niedrigerer Temperatur erfolgt; selbst bei einer Schmelztemperatur von 200—220° entsteht gar keine Indigosulfosäure mehr, sondern nur unsulfiertes Produkt.

Kl. 22h. Nr. 154219 vom 10/5. 1902. [17/9. 1904].

Richard Blume, Magdeburg, *Verfahren zur Herstellung eines Firnisersatzes aus Harzöl.* Ein leicht trocknender und beim schwachen Erwärmen nicht klebender Firnisersatz aus Harzöl wird erhalten, wenn man das *Harzöl* mit schwer oder nicht trocknenden Ölen, vornehmlich *Ricinusöl* und *Mandelöl*, und aufserdem mit *Brauerpech* versetzt.

Kl. 23a. Nr. 154755 vom 4/4. 1903. [16/9. 1904].

Gustav Bockelberg und **Julius Sachse**, Hannover, *Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von Fetten, Ölen und Teeren aller Art im Vakuum.* Die ununterbrochene Dest. der Fette, Öle und Teere unter beliebig hohem Vakuum geschieht in der Weise, daſs bei ununterbrochenem Zufluſs des zu destillierenden Materials zugleich ein ununterbrochener Ablauf sowohl der Destillate als auch der Destillationsrückstände ermöglicht ist durch Einschalten zweier oder mehrerer Rückstandsbehälter, welche ebenso wie die sonstigen Gefäſse und Leitungen der gesamten Destillieranlage unter gleichem Vakuum gehalten werden, während gleichzeitig die den Kühler verlassenden Wasserdämpfe infolge des Zusammenwirkens von hohem Vakuum und entsprechender Temperatur am Kondensieren gehindert und abgezogen werden.

Kl. 39b. Nr. 154111 vom 6/4. 1902. [16/9. 1904].

P. H. J. Chautard u. **Henri Kessler**, Paris, *Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk- und Guttaperchaabfällen.* Die bekannte Regeneration der Kautschuk- und Guttaperchaabfälle durch Auflösung in Phenolen und Wiederausfällen wird dadurch verbessert, daſs die Lsg. der Abfälle bei etwa 100° im Vakuum vorgenommen wird, wodurch einer schädlichen Veränderung vorgebeugt werden soll.

Kl. 40a. Nr. 153946 vom 25/10. 99. [7/9. 1904].

Salomon Ganelin, Berlin, *Verfahren zur Abscheidung oder Trennung von Metallen, insonderheit Blei, Silber und Zink, aus Salzschmelzen, in welche diese Metalle in Form ihrer Oxyde eingeführt wurden.* Das Verf. besteht darin, daſs die die Metalloxyde, besonders Blei-, Silber- u. Zinkoxyd, gelöst enthaltenden Salzschmelzen, wie solche z. B. nach Pat. 124846 erhältlich sind, der Elektrolyse oder der Einw. eines zur Abscheidung des gel. Metalls geeigneten Metalls, z. B. Zink oder Blei, unterworfen werden. Für die elektrolytische Ausscheidung ist zu beachten, daſs das auszuscheidende Metall nicht basischer sein darf als das Oxyd des Metalls, dessen Salz zur Auflösung des betreffenden Oxyds angewendet wird. Es könnte z. B., wenn Zinkoxyd in einer Bleichloridschmelze aufgelöst wird, das Zink aus der Schmelze elektrolytisch nicht ausgeschieden werden; denn im Augenblicke der Ausscheidung des Zinks würde dasselbe sofort auf das Blei einwirken und statt dessen Blei ausscheiden.

Schluſs der Redaktion: den 12. September 1904.

Kalle & Co., Darst. von Indigo 968*.
Blume (R.), Darst. eines Firnisersatzes aus Harzöl 968*.
Bockelberg (G.) u. Sachse (J.), Ununterbrochene Dest. von Fetten, Ölen und Teeren aller Art im Vakuum 968*.
Chautard (P. H. J.) u. Kessler (H.), Regenerieren von Kautschuk- u. Guttaperchaabfällen 968*.
Ganelin (S.), Abscheidung oder Trennung von Metallen, insonderheit Blei, Silber und Zink, aus Salzschmelzen 968*.

Namenregister.

Aktien-Gesellsch. für Anilin-Fabrikation 966.
Anderlini, F. 961.
Andés, L. E. 964.
Angeloni, L. 955.
Balbiano, L. 955.
Barratt, J. O. W. 931.
Berthelot, D. 934.
Blume, R. 968.
Bockelberg, G. 968.
Bonsdorff, W. 942.
Brooks, H. 942.
Bruni, G. 944. 954.
Castoro, N. 938.
Chautard, P. H. J. 968.
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) 965.
Chem. Fabrik Griesheim-Elektron 965.
Clapp, S. H. 955.
Dakin, H. D. 959.
Dewael, A. 945.
Dirlam, C. & Co. 965.
Dralle, Ch. 963.
Dreser 960.
Drude, P. 933.
Duhem, P. 938.
Eskrigge, R. J. 965.
Euler, H. 941.
Farbw. vorm. Meister Lucius & Brüning 966. 967.
Fausti, G. 932.
Frazer, J. C. W. 929.
Galeati, D. 931.
Ganelin, S. 968.
Gary, M. 963. 964.
Goske, A. 929.
Hecht, H. 935.
Heller, O. 964.
Henry, L. 945.
Herzfeld, A. 964.
Hessler, J. C. 953.
Jackson, C. L. 950.
Johnson, K. R. 930.
Johnson, T. B. 955.
Jones, H. O. 952.
Jordis, E. 940.
Kalle & Co. 968.
Kessler, H. 968.
Kitt, M. 949.
Kossel, A. 959.
Kutscher, F. 929.
Litterscheid, F. M. 945. 948.
Lewis, P. 937.
Lorenz, R. 932.
MacClelland, J. A. 935.
Mac Clung, R. K. 932.
Mack, W. R. 959.
Magini, R. 935.
Marcusson, J. 962.
Margosches, B. M. 940.
Meyer, R. J. 939.
Milbauer, J. 962.
Millington, J. P. 952.
Morse, H. N. 929.
Mott, W. R. 936.
Nasini, R. 961.
Nernst, W. 931. 934.
Oddo, B. 943.
Oechsner de Coninck, W. 941.
Otori 929.
Padoa, M. 931.
Pietrusky, K. 963.
Pupkin, Z. 962.
Quincke, G. 930.
Recchi, V. 963.
Riecke, E. 932.
Rutherford 942.
Sachse, J. 968.
Salaskin, S. 962.
Salkowski, E. 960. 961
Scarpa, O. 953.
Schittenhelm, A. 960.
Schober, W. B. 944.
Schönrock, O. 930.
Schwalbe, C. 964.
Segale, M. 959.
Simmersbach, O. 965.
Skinner, Cl. A. 931.
Skraup, Z. H. 957.
Smith, P. Sh. 950.
Spence, P. & Sons lim. 964.
Staněk, Vl. 950. 962.
Stark, J. 932.
Swarts, F. 944.
Thimme, K. 945. 948.
Tornani, E. 954.
Trovanelli, A. 944.
Vierling, H. 940.
Vosatka 929.
Wittorff, N. v. 938.
Wood, R. W. 939.

Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluſs der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

Klasse: 19. September 1904.

12 m. L. 17580. **Bariumkarbonathaltige Melasserückstände**, Vorrichtung zum Einfällen und gleichzeitigen Trocknen bzw. Rösten und Zerkleinern der aus — oder ähnlichen teigartigen Stoffen bestehenden Beschickung von elektrischen Öfen. Dr. Giorgio Levi, Dr. Felice Garelli und Società Italiana Dei Forni Elettrici, Rom. 3/3. 1902.

12 p. C. 11517. **Alkamine**, Verfahren zur Darstellung von Oxysäureestern der —. Chininfabrik Braunschweig, Buchler & Co., Braunschweig. 2/3. 1903.

22 b. B. 36112. **Anthracenreihe**, Verfahren zur Darstellung von blaugrauen bis rotgrauen Farbstoffen der —. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 9/1. 1904.

Klasse:

22 f. F. 17686. **Lichtechte Farblacke**, Verfahren zur Herstellung —. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 28/5. 1903.

22. September 1904.

4 g. H. 31570. **Gasheizbrenner**. Paul Haves, Halle a. S. 22/10. 1903.

28 e. D. 14154. **Antiseptische Seifen**, Verfahren zur Darstellung —. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. 26/11. 1903.

85 b. M. 28561. **Wasserreinigungsvorrichtung mit selbsttätiger Zuführung der Chemikalienmengen** zum Rohwasser unter Verwendung zweier Messbehälter. Johannes Magdalinski, Fechenheim-Mainkur b. Frankfurt a. M. 27/5. 1903.

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN, NW. 6, Karlstr. 11.

Zum **ermässigten Preise von 9 Mark** (anstatt des Ladenpreises 15 Mark) ist von uns zu beziehen:

Gesammelte Schriften

von

Eilhard Mitscherlich.

Lebensbild, Briefwechsel und Abhandlungen.

Herausgegeben von A. Mitscherlich.

Mit den Bildnissen von Mitscherlich und Berzelius.

Ein Band in gr.-8 von 678 S. mit 85 Abbild. im Text u. 10 Tafeln in Steindruck. 1896.

R. Friedländer & Sohn, Berlin.

In unserem Kommissions-Verlag ist soeben erschienen:

Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie.

Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytisch. Dissociationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie.

Der neuen konstanten Valenzlehre Schlufssteinlegung

von **Ludwig Zeschko,**

Verf von „Neue chemische Theorie".

I.

35 Seiten in -8. Preis 1 Mark.

R. Friedländer & Sohn in Berlin NW. 6.

Als Sonderausgabe aus den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft" erschien:

August Wilhelm von Hofmann.

Ein Lebensbild

im Auftrage der Deutschen Chem. Gesellschaft verfasst von

Jacob Volhard und Emil Fischer.

284 Seiten in -8 mit 2 Bildnissen in Photogravüre und mit Abbildungen im Text.

Preis 9 Mark.

Soeben erschienen u. sind von uns zu beziehen:

Experimental-Untersuchungen

auf dem Gebiete der

Zuckerfabrikation,

welche im Laboratorium des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie mit Hilfe zahlreicher Mitarbeiter in den Jahren 1887—1903 ausgeführt wurden von

Prof. Dr. Alexander Herzfeld.

1904. gr. 8. XIV u. 673 S. eleg. geb.

Preis 8 M.

Die Resultate dieser Arbeiten, wie sie in der Vereins-Zeitschrift veröffentlicht wurden, sind hier in systematischer Folge unter Mitwirkung des Herrn Dr. Zscheye zusammengestellt als Festschrift zur Eröffnungsfeier des neuen Instituts für Zucker-Industrie zu Berlin.

Berlin NW. 6. **R. Friedländer & Sohn.**

R. Friedländer & Sohn in Berlin, NW., Karlstrasse 2

In unserem Verlage erschien:

Das genetische System der chem. Elemente

von **W. Preyer.**

104 Seiten gross-8., mit 1 lithogr. Tafel. 4 M.

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung.

Zwickau in Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsthürme verschiedenster Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Hähne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1500 Liter Inhalt

(über 5000 Stück geliefert)

Standgefässe bis 4000 Liter Inhalt für Säuren u. s. w.

Kasten jeder Grösse für galvanische und **Apparate** für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu decken, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie stetig vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit vielen der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in laufender Verbindung.

Canalisations- und Wasserleitungsröhren, Pflasterplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig. — Verantw. für den redaktionellen Teil: Dr. Hesse, Berlin.